

N° d'ordre : 76

THESES

présentées
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
pour obtenir
le titre d'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Jean-Paul KEHLSTADT

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.
Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Synthèse de composés à noyaux condensés
par hydroxycarbonylation interne

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 6 Octobre 1954
devant la Commission d'examen

Jury : MM. M. PRETTRE

Président

J. COLONGE
C. MENTZER

} Membres du Jury

1954

N° d'ordre : 76

T H E S E S
présentées
A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON
pour obtenir

le titre d'INGENIEUR-DOCTEUR

par

Jean-Paul KEHLSTADT

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

Licencié ès Sciences

Première Thèse.

SYNTHESE DE COMPOSES A NOYAUX CONDENSES

PAR HYDROXYCARBONYLATION INTERNE

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 6 Octobre 1954 devant la Commission d'examen:

MM. : M. PRETTE

Président

J. COLONGE)

C. MENTZER)

Membres du Jury



UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire

M. LONGCHAMBON

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT
DULAC
VANEY

MM. MEUNIER L.
FROMAGEOT

MM. LOCQUIN
De LARAMBERGUE

Doyen

M. DOUIN

Assesseur

M. EYRAUD

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie	MM. COURTY, Chimie-Physique
DOUIN, Botanique	AUMERAS, Chimie
SOLLAUD, Zoologie	COLONGE, Chimie
DEJARDIN, Physique générale	PARIS, Chimie minérale
EYRAUD, Calcul diff. & int.	MALECOT, Mécanique rat.
THIBAUD, Physique atomique	MENTZER, Chimie biol.
THORAL, Géologie	JANIN, Physique
DOEUVRE, Chimie organique	BERNARD, Physique
CORDIER, Physiologie	VIRET, Géologie
PRETTRE, Chimie industrielle	MOUSSA, Physique
KUHNER, Botanique	

Maître de Conférences honoraire

M. MOURIER DES GAYETS

Maîtres de Conférences

MM. NIGON, Zoologie	MM. CUEILLERON, Chimie
WAUTIER, Zoologie	BOUTILLIER, Minéralogie
BRACONNIER, Mathématiques	

Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY, Astro. & Phys. sup.	MM. CHOPIN, Chimie biol.
GARRIGUES, Botanique	STRIFFLING, Météorologie
Mme FIASSON, Zoologie	DAVID, Géologie
MM. GAUTRIER H, Géologie	MAZENOT, Géologie
MESNARD, Physique	MURET, Botanique
PENNANEAC'H, Mathématiques	FIASSON, Zoologie
GAUTHIER J, Chimie	TRANCHAT, Physique

Secrétaire

M. ROUX

A Monsieur J. COLONGE
Directeur adjoint et Chef de Laboratoire à L'Ecole
Supérieure de Chimie Industrielle de
LYON
Professeur à la Faculté de Sciences

Témoignage de vive reconnaissance



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545913_0014

A MES PARENTS

- A V A N T - P R O P O S -

Le présent travail a été effectué de 1951 à 1954 dans les Laboratoires de Chimie Organique de l'Institut de Chimie de LYON.

Avant tout, nous désirons adresser à Monsieur le Professeur J. COLONGE nos remerciements les plus sincères pour la bienveillante attention avec laquelle il a toujours su guider nos recherches.

Qu'il nous soit également permis de remercier Monsieur le Professeur PRETTRE, qui a bien voulu nous faire l'honneur de présider ce jury et Monsieur le Professeur MENTZER qui a accepté d'y prendre part.

Notre reconnaissance va aussi à Messieurs les Professeurs de l'Ecole de Chimie pour l'enseignement et les conseils qu'ils nous ont prodigués avant et au cours de ce travail. Nous n'oublions pas non plus tous nos camarades de laboratoire qui ont su en maintes occasions nous prouver leur amitié.

Enfin nous tenons à remercier tout spécialement Monsieur le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique pour l'allocation qu'il a bien voulu nous accorder.

- I N T R O D U C T I O N -

Ce travail se situe dans un ensemble de recherches effectuées actuellement dans le Laboratoire de Chimie Organique Industrielle de la Faculté de LYON, et qui concerne l'hydroxycarbonylation.

Messieurs COLONGE et DREUX ont publié récemment des travaux concernant la condensation de la méthylbuténone sur différentes cétones aliphatiques, ainsi que sur la cyclohexanone, pour obtenir des cétones cycliques et plus spécialement hydronaphtaléniques.

Nous avons donc cherché à généraliser cette méthode en l'appliquant à d'autres cyclanones et à des cétones aromatiques.

Ont été ainsi employées :

- La cyclohexanone,
- Les trois monométhylcyclohexanones ortho, méta et para,
- La tétrahydrocarvone,
- La tétralone,
- L'acétophénone.

Nous avons ainsi pu constater que, dans les conditions employées, il était très difficile d'isoler les dicétones-I-5 auxquelles nous pouvions nous attendre à la suite d'une simple réaction d'addition sur la double liaison de la méthylbuténone. Mais par contre, il est possible d'obtenir le produit de cétolisation interne de ces dicétones, donc une cétone alcool cyclique, avant que celle-ci ne se déshydrate en cétone éthylénique.

Les cétols et cétones éthyléniques obtenues nous ont permis de passer à différents composés carbonylés et hydroxylés dérivant du naphtalène, du phénanthrène et du biphényle, pour aboutir finalement aux hydrocarbures aromatiques correspondants, ce qui étayait la structure des produits de départ.

Nous avons donc divisé notre travail en deux chapitres principaux :

- I) Condensation des cétones saturées sur la méthylbuténone.
- 2) Passage aux hydrocarbures aromatiques correspondants.

- P R E M I E R E P A R T I E -

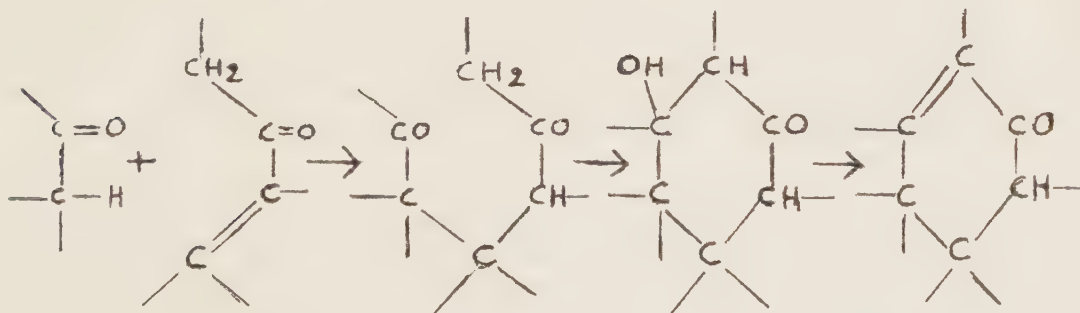
Condensation de la méthyl-2 butène-1 one-3
sur différentes cétones saturées.

A) BIBLIOGRAPHIE GENERALE -

La condensation de cétones éthyléniques sur différentes cétones saturées a été étudiée par de nombreux auteurs.

D'après les résultats obtenus, il se forme d'abord une dicétone-1-5 par ouverture de la double liaison de la cétone éthylénique sur laquelle viennent se fixer d'une part, un atome d'hydrogène provenant du carbone situé en α du groupement carbonyle de la cétone saturée, d'autre part, le reste de la molécule de cette même cétone.

Suivant les catalyseurs employés, une deuxième réaction peut alors avoir lieu, au cours de laquelle cette dicétone subit une aldolisation interne pour donner suivant les cas, soit un cétole, soit plus généralement, une cétone éthylénique cyclique.



Nous avons donc cru bon de signaler les principales préparations des dicétones-1-5, d'abord à partir des aldéhydes, puis à partir des cétones éthyléniques que l'on fixe sur des composés cétoniques.

Nous étudierons ensuite ce qui a été fait sur les cyclisations de ces dicétones et enfin nous détaillerons les travaux plus récents concernant la condensation de cétones éthyléniques sur des cétones cycliques.

La première β -dicétone fut obtenue par ZININ en 1871 (1). C'était la benzamarone ou pentaphényl-pentanedione-I-5. Mais ce furent JAPP et KLINGEMANN (2) qui, pour la première fois, en 1888, condensèrent une aldehyde sur une cétone et préparaient à partir du benzaldehyde et de la désoxybenzoïne, cette même benzamarone de ZININ. Ils employaient la potasse alcoolique comme catalyseur. KNOEVENAGEL et WEISSGERBER (3) obtenaient également la benzamarone par condensation de la benzoïne sur la désoxybenzoïne en présence de potasse dans l'alcool. Enfin ENGELMANN (4), la même année, en cherchant à préparer des dérivés hydro-pyridiniques par condensation d'aldehydes et d'ammoniaque sur des esters β -cétoniques, obtenait à partir d'acétaldehyde et du benzoylacétate d'éthyle, la dicétone-diacide correspondant.

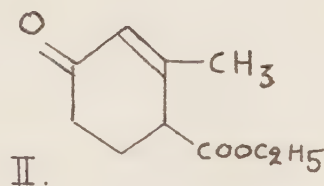
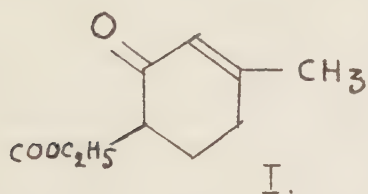
Mais ce furent KNOEVENAGEL et ses Collaborateurs (5) qui eurent le mérite de développer cette méthode en employant comme catalyseur des amines primaires ou secondaires (6): ils faisaient réagir ainsi le formol, l'acétaldehyde, le benzaldéhyde ainsi que d'autres aldéhydes aliphatiques sur des esters β -cétoniques et des β -dicétones (7), (8), (9). SCHOLTZ faisait de même avec l'acétylacétone et le formol (10).

Cependant, dès 1887 MICHAEL et un peu plus tard AUWERS, constataient la grande réactivité des doubles liaisons situées en alpha d'un groupement carbonyle, notamment d'une fonction acide, vis à vis des composés possédant un atome d'hydrogène mobile (11). Un peu plus tard ils généralisaient leur méthode en l'appliquant aux cétones éthyléniques (12), et condensaient ainsi l'acétylacétate d'éthyle sodé sur la benzylidène-acétone.

Ce procédé fut repris par de nombreux auteurs qui condensèrent d'abord les esters β -cétoniques puis plus simplement les cétones sur des cétones α -éthyléniques. Ainsi KNOEVENAGEL (6), (8), (13) utilisait la benzylidène-acétophénone, la benzylidène-acétylacétone, la benzylidène-benzoylacétone, etc... qu'il fixait sur la désoxybenzoïne ou l'ester acétylacétique en présence d'une base azotée. De même RABE et WEILINGER obtenaient une dicétone à partir de la carvone et de l'acétylacétate d'éthyle (18). ABELL faisait réagir la benzylidène-acétophénone et la benzylidène-propionophénone sur la phényléthylcétone (19). Enfin HANN et LAPWORTH fixaient l'ester acétylacétique sur le benzylidène- et le propylidène-acétylacétate de menthyle (20).

Mais souvent, ces cétones α -éthyléniques étaient elles mêmes obtenues par fixation d'un aldéhyde sur un composé cétonique. On pouvait donc aboutir à une dicétone par une suite de deux réactions, la première donnant la cétone éthylénique, la deuxième conduisant, par fixation d'une deuxième molécule de cétone saturée, à la dicétone-I-5, l'une des deux réactions se faisant préférentiellement suivant les quantités de réactifs mis en jeu, la température et les catalyseurs employés (I4). KOSTANECKI et ses collaborateurs condensaient ainsi l'aldéhyde salicylique et l'aldéhyde benzoïque sur l'acétophénone (I5). KNOEVENAGEL et ses élèves utilisaient des aldéhydes aliphatiques, l'aldéhyde furfurilique, cinnamique, le nitrobenzaldéhyde, qu'ils fixaient sur l'ester acétylacétique (I6), (I7).

Pourtant dès 1893, HAGEMANN constatait que les dicétones-I-5 se cyclisaient facilement. En effet, cet auteur cherchant à préparer le diacétylpropane ou heptanedione-2-6 par condensation de l'iodure de méthylène sur l'acétylacétate d'éthyle sodé, obtenait deux composés, tous les deux esters cétoniques auxquels il attribuait les formules I et II.



Ces deux acides cétoniques se décarboxyleraient facilement en une même huile $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ qu'il affirmait être la méthyl-1 cyclohexène-1 one-3 (21).

HANTZSCH déjà avait obtenu un composé cétonique non saturé en traitant par l'acide chlorhydrique un diacide hydropyridinique, obtenu lui-même à partir de l'acétaldéhyde, l'ester acétylacétique et l'ammoniaque. Mais il n'indiquait aucune structure (22).

De même MICHAEL constatait que ses dicétones carboxyliques perdaient à la décarboxylation une molécule d'eau (I2).

Ce fut KNOEVENAGEL qui, cherchant à préparer des hydropyridines par cyclisation des dicétones-I-5 sur l'ammoniaque, énonçait pour la première fois la règle suivante :

les delta-dicétones possédant un groupement méthyle en alpha d'une des fonctions, se cyclodéshydratent en cyclohexénones sous l'action de l'acide chlorhydrique ou de la potasse (6).

Un peu plus tard il prouvait que la double liaison se trouvait placée en alpha du groupement carbonyle (23). Puis il publiait une série d'articles concernant différentes cyclohexénones obtenues à partir de dicétones-I-5 (7), (8), (9), (17), (24).

Par la suite tous les auteurs travaillant sur ces composés cétoniques constataient leur grande aptitude à la cyclisation et la plupart du temps, n'isolaient même pas la dicétone linéaire. Ainsi HARRIES et plus tard FARGHER et PERKIN cyclisent l'heptanedione-2-6 et la phénylhexanedione-I-5 en milieu alcalin (25). BLAISE isole des composés dicétoniques à partir du bis-diéthylamide glutarique qu'il fait agir sur les composés organo-magnésiens. Ces dicétones se cyclisent facilement par l'acide chlorhydrique, la potasse, l'ammoniaque, l'acide oxalique (26).

En 1941 un brevet de l'I. G. FARBEN signale la préparation de cyclohexénones à partir de méthylvinylcétone et d'acétone ou de méthyléthylcétone en phase vapeur vers 300°, sur différents oxydes métalliques (27). Plus tard HORNING, DENECKAS et FIELD, puis WHITEMORE et ROBERTS condensent les aldéhydes sur des esters cétoniques pour obtenir des cyclénones en présence de bases organiques (28). Enfin en 1950, Messieurs COLONGE et DREUX fixaient l'acétone et la méthyléthylcétone sur la méthylbuténone en présence de potasse méthylique et obtenaient ainsi une di- et une tri-méthylcyclohexénone. Ils préparaient aussi des cétones cycléniques par condensation du formol sur la méthyléthyl-, la méthylpropyl- et la méthylhexylcétone (29).

Aucun des auteurs cités ne signalaient la formation d'un cétol intermédiaire entre la dicétone linéaire et la cétone éthylénique cyclique. Pourtant différents articles dès 1902 publiaient cette particularité. Cette année là en effet, RABE et ELZE prouvaient que les composés dicétoniques-I-5 possédant un groupement méthyle terminal se cyclisaient sous l'action de bases azotées ou d'éthylate de sodium et à froid, sans perte d'eau, en une cyclohexanolone-I-3. Ils affirmaient que les composés signalés dans la littérature, obtenus à partir d'aldéhydes et de composés méthylcétoniques sous l'action de ces

catalyseurs, n'étaient pas les dicétones, mais déjà les cyclohexanolones (30). Pour prouver leur théorie, ils condensèrent le formaldéhyde sur l'acétylacétate d'éthyle en l'absence de tout catalyseur en milieu hydroalcoolique, et obtinrent une dicétone fluide et non pas visqueuse comme l'indiquaient les articles antérieurs (31).

De même RABE et WEILINGER préparaient un cétole bicyclique à partir d'ester acétylacétique et de carvone en présence d'éthylate de sodium (32). Plus tard DIECKMANN et VON FISCHER faisaient une étude systématique de ces cyclisations et différenciaient les dicétones-1-5 en trois classes (33) :

1) Dicétones donnant un cétole cyclique et une cyclohexénone.

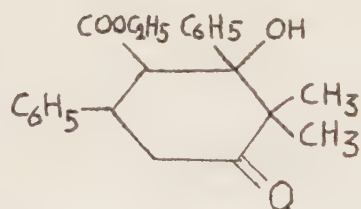
Exemple : Condensation de la benzylidène-acétophénone sur l'acétylacétate d'éthyle

à froid avec peu d'éthylate de sodium dicétone
à froid avec plus d'éthylate de sodium cyclocétole
à chaud avec une base quelconque cétole éthylénique

2) Dicétones donnant uniquement le cétole cyclique

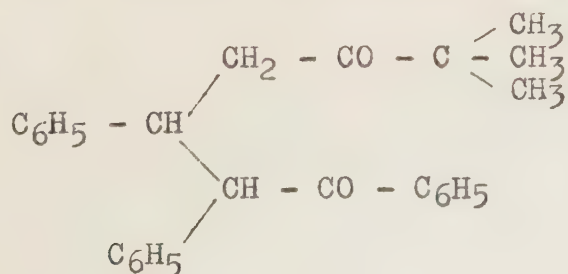
Exemple : Condensation du benzoylacétate d'éthyle sur la benzylidène-méthylisopropylcétone.

Quand on essaye de déshydrater le cétole obtenu, il se coupe en composés de départ.



3) Dicétones ne pouvant pas se cycliser

Exemple : Condensation du benzoylacétate d'éthyle sur la benzylidène-pinacolone.



SCHOLTZ également, obtenait des cétoles à partir de dicétones et de cétones éthyléniques (34).

Nous avons volontairement omis jusqu'à présent les articles traitant des condensations de cétones éthyléniques sur des cétones cycliques, ce chapitre se rapportant de plus près à notre travail. STOBBE en 1902 condense la benzylidène-acétophénone sur la cyclopentanone et la méthyl-3 cyclohexanone en présence soit de soude (35), soit d'amines secondaires (36). Il emploie également d'autres cétones éthyléniques (37), mais isole seulement des dicétones qui ne se cyclisent pas.

Ce sont RAPSON et ROBINSON qui obtinrent pour la première fois des composés polycycliques par condensation de la benzylidène-acétone, de l'acétylcyclohexène et cyclopentène sur la cyclohexanone, la tétralone, et deux de ses dérivés. Ils opèrent par sodation préalable de la cétone saturée, et condensation en solution éthérée froide (38).

RAPSON eut l'idée d'activer l'hydrogène placé en alpha du groupement carbonyle de la cétone saturée. Il emploie donc les esters cyclohexanone- et cyclopentanone-ortho-carboxylate d'éthyle et opère à froid, dans l'alcool absolu, en présence de potassium avec l'éthylidène- et la benzylidène-acétone. Cependant, dans le cas de la cyclopentanone, il y a coupure au cours de la condensation (39).

Quelque temps après, ROBINSON, Du FEU et Mc QUILLIN échouent en voulant condenser la buténone sur des cétones cycliques. En effet, cette cétone vinylique se polymérise sous l'action des agents alcalins (40). Nous verrons plus loin comment ces auteurs ont tourné la difficulté.

Reprenant l'idée de ROBINSON, WIELAND et MIESCHER (41) emploient la carbéthoxy-2 cyclohexanone, la formyl-2 cyclohexanone, la carbéthoxy-2 tétralone et la méthyl-2 cyclopentanedione-1-3 qu'ils condensent sur le formol et l'acétylacétate d'éthyle ou l'acétone en phase aqueuse, en présence de soude. Un peu plus tard, COLONGE et DREUX obtenaient une octalone en fixant sur la cyclohexanone la méthyl-2 butène-1 one-3 en présence de potasse méthylique (42). Enfin, en 1953, WIELAND condense la buténone sur une cétone phénanthrénique en présence d'éthylate de sodium et à température inférieure à 0°. Il obtient ainsi intermédiairement le cétole (43).

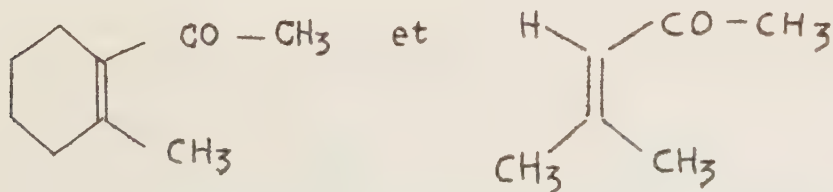
Pour compléter cette étude bibliographique, citons encore trois types de composés qui sont à rapprocher des cétones éthyléniques, et qui agissent sur les composés cétoniques d'une façon analogue. Ce sont les cétoles qui ont été employés par COLONGE et DREUX sous forme de méthyl- et éthylbutanolone (29), (42) et par WIELAND et MIESCHER sous forme de méthylolcyclohexanone (41).

De même les cétones halogénées ont été utilisées par ROBINSON et ses collaborateurs à la place de la méthylvinylcétone (40), par J. DECOMBE qui prépare ainsi des cétones polycycliques (44) et par WIELAND qui les fait réagir sur la méthyl-2 cyclohexanedione-1-3 en présence de bases organiques (45), les tricétones obtenues ainsi semblant assez sensibles à l'action des agents alcalins (46).

Les cétones β -aminées à fonction amine tertiaire, appelées encore bases de MANNICH, ont fait également l'objet d'études de la part de nombreux auteurs. Ils les emploient, soit directement, soit sous forme d'iodure d'ammonium quaternaires. Citons ROBINSON (40), (47), (48), MANNICH (49), SHUNK et WILDS (50) qui remplacent ainsi la méthylvinylcétone par une diméthylaminobutanone par exemple.

Tous ces composés, en présence soit d'agents alcalins, soit de bases organiques, soit de cétones sodées engendrent les cétones éthyléniques correspondantes sous forme naissante.

Terminons par une remarque : différents auteurs (51) constatent que l'acétylméthylcyclohexène et l'oxyde de mésityle ne donnent pas lieu à la condensation de MICHAEL.



Il semble que la présence d'un atome d'hydrogène sur la double liaison, et en β du groupement carbonyle soit nécessaire.

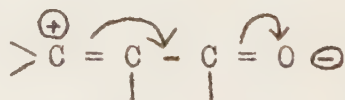
Nous pouvons conclure d'après cette étude que les dicétones-1-5 sont obtenues, dans la majorité des cas, à partir d'un aldéhyde et de deux composés cétoniques. Mais suivant qu'elles possèdent un ou plusieurs atomes d'hydrogène en β par rapport à l'une des fonctions cétones, et surtout, suivant les catalyseurs et les conditions opératoires employées, elles ne sont pas stables et se cyclisent immédiatement, soit en β -cétoles, soit en cétones éthyléniques.

B) MECANISME DES REACTIONS -

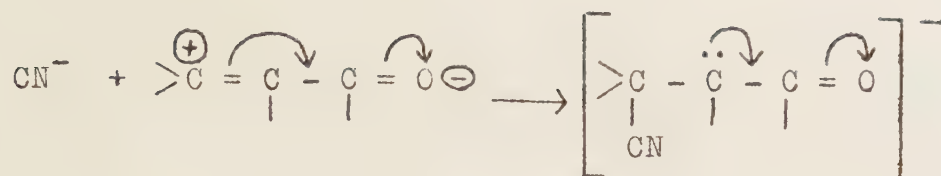
I) Addition sur la double liaison : C'est une réaction du type MICHAEL. Nous constatons que le carbone de la molécule cétonique se place toujours en β de la fonction cétone, sur la double liaison de la molécule non saturée, alors que l'hydrogène se place en α . Pour expliquer ce phénomène INGOLD (52) a rapproché de ce type de réaction la fixation de l'acide cyanhydrique sur la double liaison des cétones α -éthyléniques, telles que l'oxyde de mésityle et la carvone. Une étude a été faite à ce sujet par LAPWORTH (53) qui constate que l'addition de cyanure de potassium accélère la condensation. Ce ne serait donc pas l'acide cyanhydrique mais l'ion cyanure qui entrerait en réaction. De plus, on sait d'après la théorie d'INGOLD (54), que les composés carbonylés α -éthyléniques ont tendance à réagir sous une forme hybride entre les deux structures électroniques suivantes :



que l'on peut représenter par une formule unique (ALEXANDER (55)).

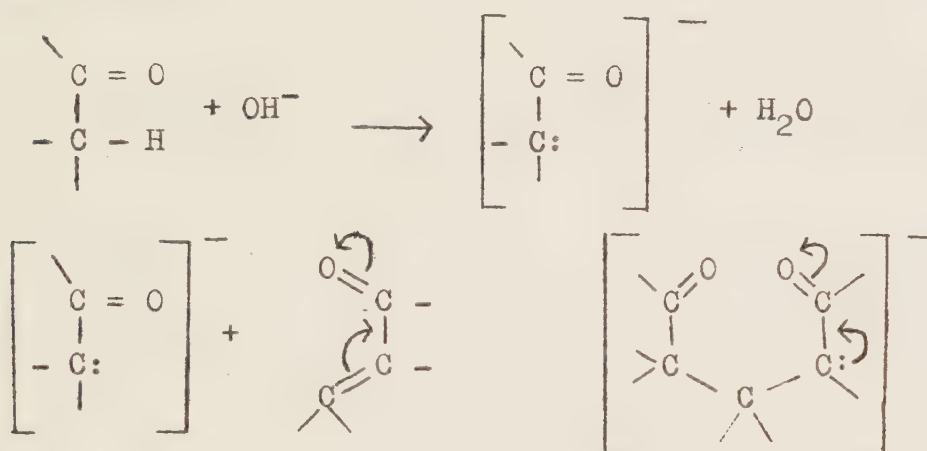


Ceci expliquerait la fixation de l'ion CN^- négatif sur le carbone le plus positif de la molécule de cétone éthylénique



L'ion ainsi formé, beaucoup moins basique que l'ion CN^- , fixerait ensuite un proton.

De même, dans le cas d'une cétone placée en milieu alcalin, il y a formation d'un ion basique qui peut jouer le rôle de l'ion cyanure dans le cas précédent et on aurait alors :

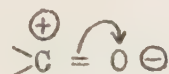


puis, par fixation d'un proton, on obtient la dicétone.

2) Cyclocétolisation : Ici encore INGOLD (55) compare l'aldolisation à la fixation de l'acide cyanhydrique sur un groupement carbonyle. En effet, d'après PAULING (56), ces derniers peuvent réagir, de même que les cétones éthyléniques, sous une forme hybride comprise entre une structure électriquement neutre et un dipôle



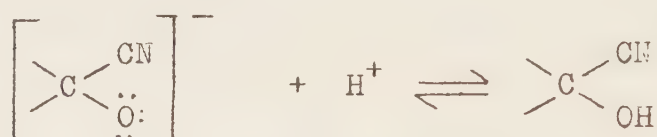
et que l'on peut représenter par la formule ci-contre où le carbone possède une certaine charge électrique positive (ALEXANDER (57)).



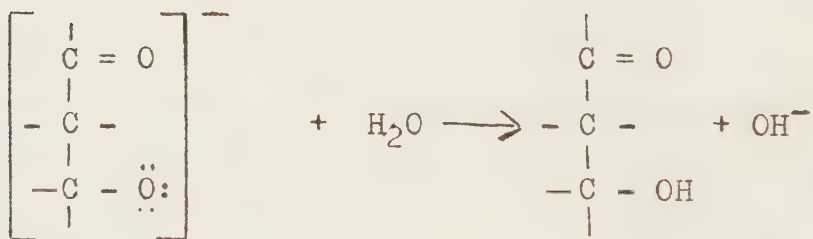
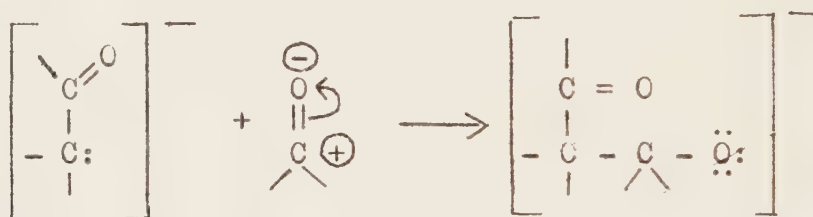
Nous avons donc la réaction



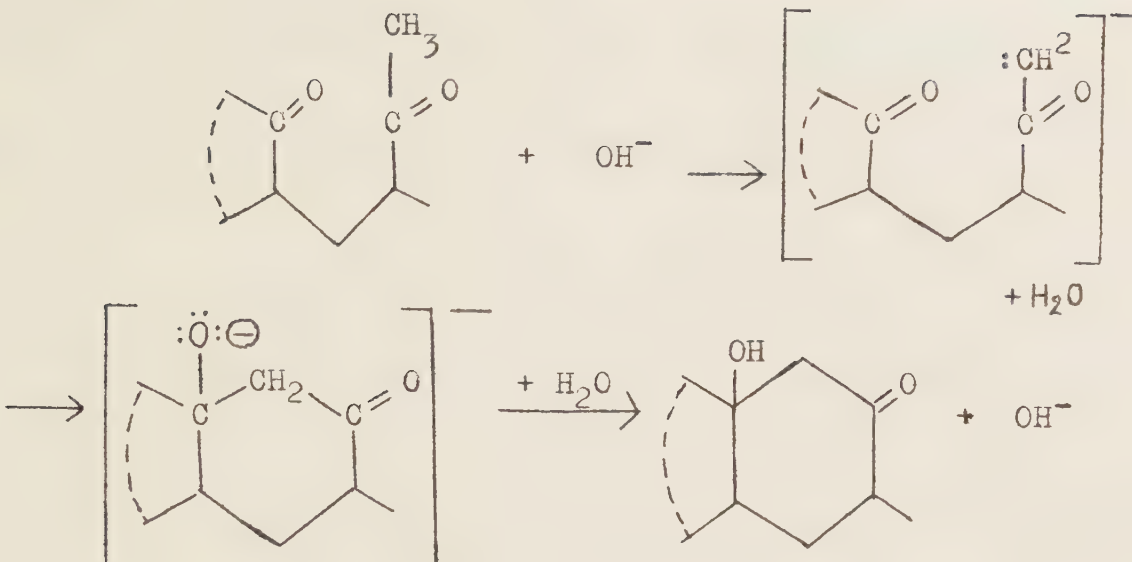
puis, au cours d'un deuxième équilibre, cet ion fixe un proton pour donner une cyanhydrine.



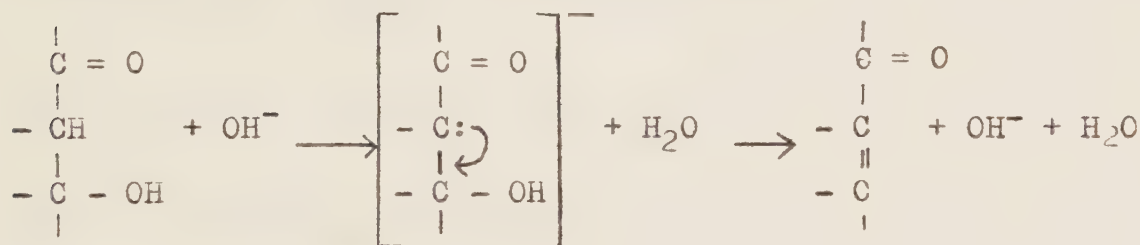
De même un groupement carbonyle pourra fixer une molécule de cétone ionisée auparavant par une base, et donner ensuite le cétole par addition d'un proton



Dans notre cas, nous aurons :



3) Déshydratation : Le mécanisme de la déshydratation des cétoles en milieu acide est bien connu. Cependant ici la déshydratation se fait en milieu alcalin. ALEXANDER donne le processus suivant (58) :



C) MODE OPERATOIRE GENERAL -

A la suite des travaux de COLONGE et DREUX concernant la condensation de la méthylbuténone sur la cyclohexanone, il était intéressant de voir :

- si d'autres cétones cycliques réagissaient de la même façon,
- si les rendements étaient affectés par la présence d'un substituant,
- s'il n'était pas possible d'obtenir les cétoles intermédiaires.

Nous avons donc repris cette étude et condensé la méthylbuténone sur les sept cétones déjà citées précédemment.

Envisageons alors les réactions possibles quand on met en présence l'une de l'autre :

une cétone saturée,
une cétone α -éthylénique,
une base forte dissoute dans l'alcool.

- 1) - la cétone saturée peut se cétoliser sur elle-même,
- 2) - la cétone éthylénique peut réagir sur elle-même pour donner des résines,
- 3) - la cétone éthylénique peut s'additionner sur la cétone saturée pour donner un cétol,
- 4) - ce cétol peut se déshydrater en cétone éthylénique,
- 5) - un excès de cétone vinylique peut réagir sur les produits de condensation déjà formés,
- 6) - l'alcool solvant de la base forte, peut s'additionner sur la cétone α -éthylénique pour donner une alcoxycétone.

Or, nous voulons nous limiter à la réaction N° 3. Nous serons donc obligés :

- d'ajouter progressivement la méthylbuténone au milieu réactionnel (2 heures pour une molécule),
- de refroidir énergiquement ce milieu par un mélange glace-sel extérieur au ballon,
- d'employer un excès de cétone saturée (deux fois la quantité théorique),
- d'utiliser aussi peu de catalyseur que possible, et en solution concentrée pour éviter la présence d'un excès d'alcool.

Nous avons donc opéré de la façon suivante :

Dans un ballon à trois tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'une gaine thermométrique et d'une boule à brome, nous plaçons 1 mole à 1,5 mole de cétone

saturée et 10 cm³ de potasse alcoolique 3 N. Le tout est refroidi extérieurement à -10° dans un mélange glace-sel. Puis on ajoute goutte à goutte une demi-mole de méthylbuténone en une heure environ. On laisse réagir encore un quart d'heure. Enfin on neutralise par l'acide chlorhydrique concentré, et on sèche sur carbonate de potassium pendant une nuit.

Malgré toutes les précautions prises, nous n'avons pu nous limiter à une seule réaction, et dans la majorité des cas nous obtenons un mélange de cétol et de cétone éthylénique correspondante. En plus, nous avons l'excès de cétone saturée de départ ainsi qu'un peu d'alcool et de méthylbuténone n'ayant pas réagi.

Deux cas différents sont alors possibles. Ou bien le cétol s'est formé en quantité suffisante et il précipite au cours de la condensation, ou bien il reste dissous, et ce n'est qu'à la distillation qu'il apparaît.

Dans la première éventualité, nous pouvons le récupérer par filtration après séchage, donc mélangé au carbonate de potassium. Un simple lavage à l'eau éliminera ce dernier. A la distillation des filtrats, nous recueillerons la cétone éthylénique formée et encore un peu de cétol resté dissous dans la fraction filtrée. Les deux fractions cétoles ainsi isolées seront ensuite recristallisées.

Il est intéressant en effet d'isoler ainsi le cétol avant distillation car il a toujours tendance à se déshydrater dès qu'on le chauffe.

Dans le deuxième cas, il faudra éliminer à température aussi basse que possible, c'est-à-dire sous un bon vide, la cétone saturée en excès, puis la cétone éthylénique formée, pour distiller ensuite le cétol qui, en général, cristallise déjà dans le réfrigérant.

Les cyclohexénones obtenues ainsi sont toujours mélangées avec un peu de leur cétol correspondant. Pour les avoir pures, nous les avons donc redistillées en présence de traces d'acide phosphorique.

D'autre part, dans deux cas, nous avons obtenu un mélange de deux cétoles isomères. Ils ont été séparés par cristallisation fractionnée. Nous avons opéré de la façon suivante :

- une première recristallisation a été faite dans un solvant non polaire, tel que l'éther de pétrole, ce qui nous a permis d'éliminer un reste de cétone éthylnique,

- puis nous avons employé un solvant polaire tel que l'alcool, ou le mélange eau-alcool, milieux dans lesquels les deux isomères présentent une certaine différence de solubilité,

- enfin, une dernière recristallisation a été faite dans un solvant non polaire.

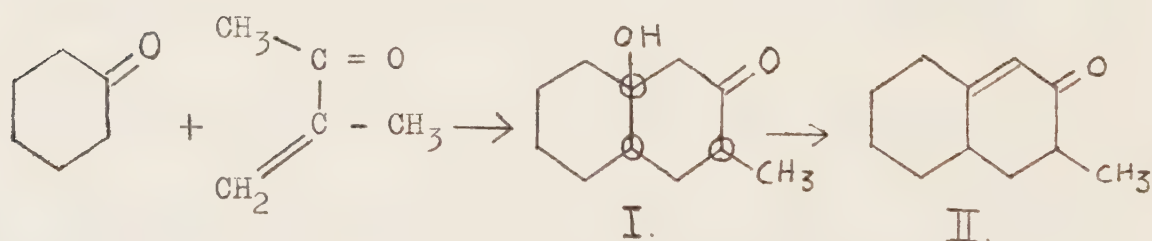
D) RESULTATS OBTENUS -

Nous allons d'abord énumérer les composés que nous avons pu isoler, puis comparer les résultats, les rendements pour conclure enfin sur l'intérêt de cette méthode.

Nous obtenons donc :

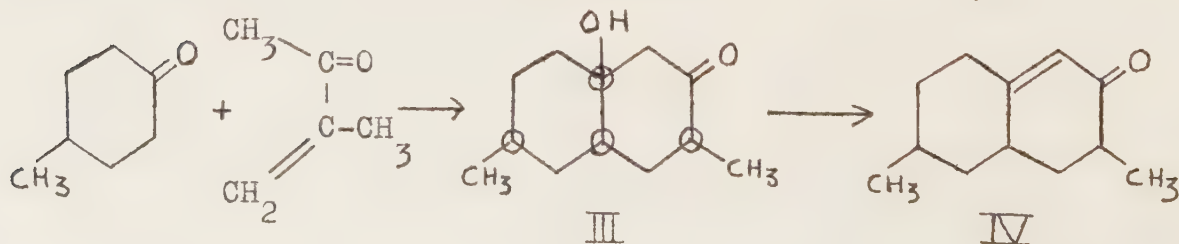
1°) à partir de la cyclohexanone :

- un β -cétol
- une cétone α -éthylnique



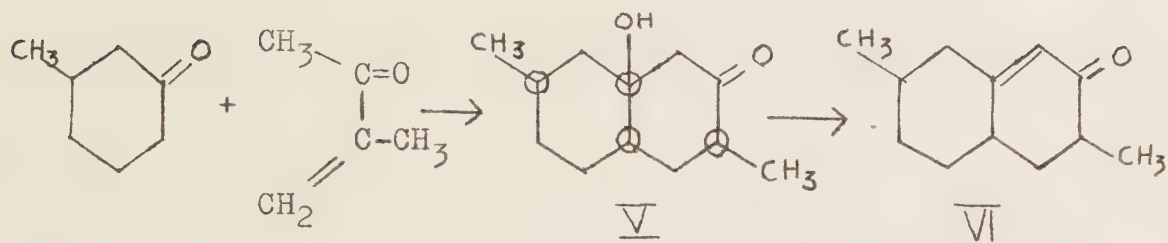
2°) à partir de la méthyl-4 cyclohexanone :

- deux β -cétols, cis et trans,
- une cétone α -éthylnique



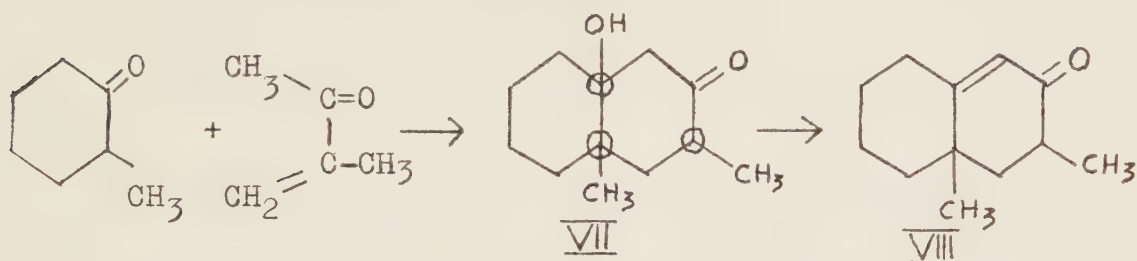
3°) à partir de la méthyl-3 cyclohexanone :

- deux β -cétols
- une cétone α -éthylénique



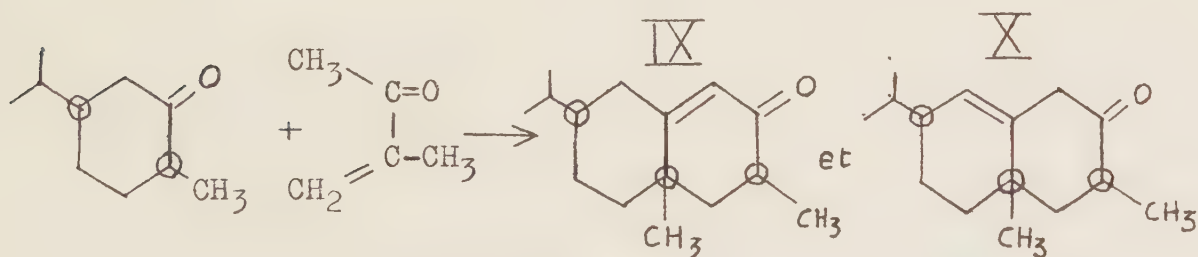
4°) à partir de la méthyl-2 cyclohexanone :

- un β -cétol
- une cétone α -éthylénique



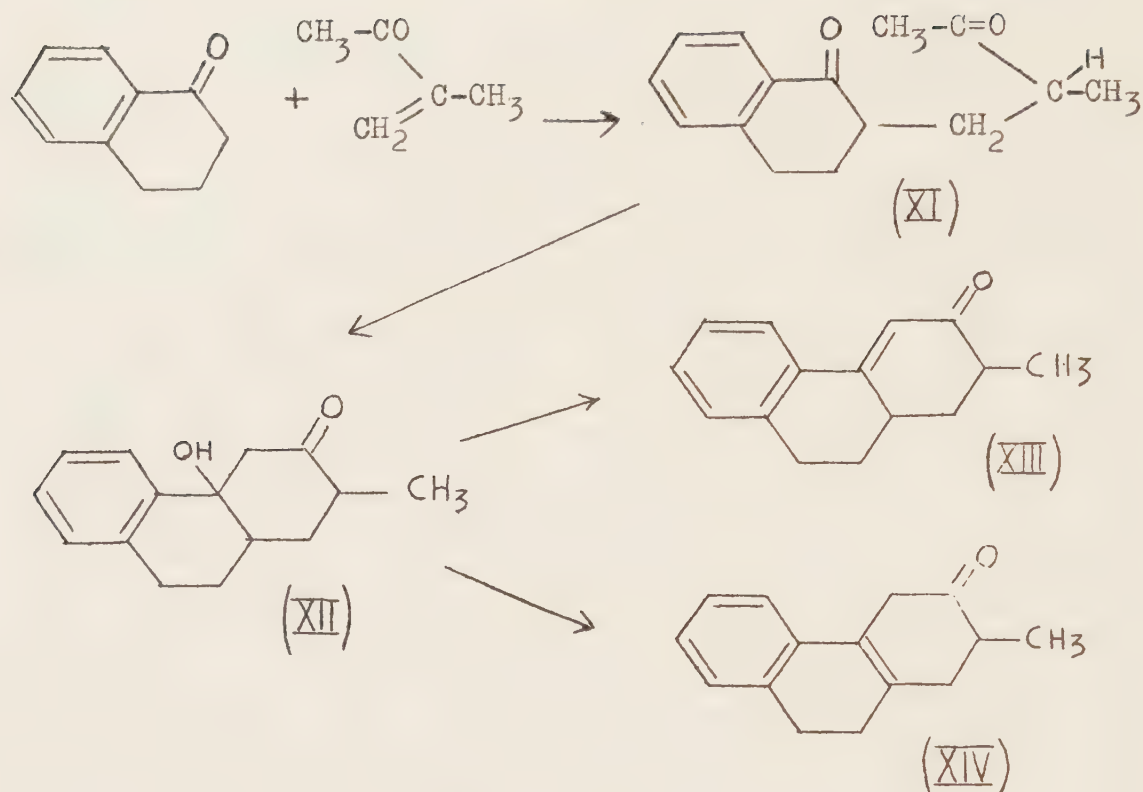
5°) à partir de la tétrahydrocarvone :

- deux cétones éthyléniques (peut-être α et β).



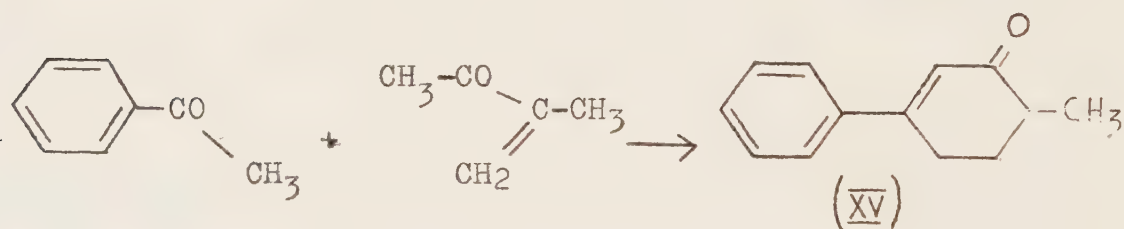
6°) à partir de la tétralone :

- une dicétone-I-5
- un β -cétol
- une cétone α -éthylénique
- une cétone β -éthylénique



7°) à partir de l'acétophénone :

- une cétone α -éthylénique



Toutes ces condensations se sont faites avec un rendement situé vers 50% par rapport à la méthylbuténone. Cependant la méthylphénylcyclohexénone s'est formée seulement en proportion de 25%. Si nous comparons ces résultats avec ceux de COLONGE et DREUX, nous constatons que nos rendements sont diminués presque de moitié. En effet pour essayer d'isoler des composés intermédiaires, nous avons travaillé dans des conditions beaucoup plus douces telles que basse température, quantité faible de catalyseur, etc...

Dicétones-I-5 : Nous n'avons pu isoler la dicétone-I-5 que dans un seul cas, et nous avons ainsi obtenu, à partir de la tétralone, un composé liquide qui a les caractéristiques suivantes :

- donne une disemicarbazone,
- donne une mono-dinitrophénylhydrazone,
- se cyclise en cétone éthylénique sous l'action d'agents acides ou alcalins.

Ces deux dernières propriétés seraient également celles d'un cétol. Cependant celui-ci a été obtenu sous forme solide. D'autre part, nous avons isolé la disemicarbazone. Enfin, dans tous les cas que nous avons pu étudier, les cétoles ont un point d'ébullition plus élevé que les cétones éthyléniques correspondantes. Or ici, ce composé liquide distille à température inférieure aux phénanthrénones. Tout ceci tend à prouver que nous sommes bien en présence de la dicétone XI.

β -cétoles : Nous avons isolé le cétole dans cinq cas sur sept, c'est-à-dire à partir de,

- la cyclohexanone: I
- les 3 méthylcyclohexanone: III, V, VII
- la tétralone: XII

Les deux autres cétones de départ qui n'ont pas donné lieu à la formation d'un cétole sont la tétrahydrocarvone et l'acétophénone.

Nous avons constaté que pour la première, il n'y a aucune condensation quand on opère avec la quantité de potasse habituelle. La réaction n'a lieu qu'avec trois fois plus de catalyseur. Mais à ce degré d'alcalinité le cétole n'est pas stable et il se forme immédiatement l'océtalone.

Quant au cétole de l'acétophénone, nous n'avons pu l'obtenir pour une raison toute différente. En effet, il nous a été impossible d'opérer à température inférieure à 5°, étant donné que les réactifs cristallisent à cette température.

Cependant, sur cinq cyclanones, seules la cyclohexanone et la méthyl-4 cyclohexanone nous ont donné les cétoles correspondants avec un rendement acceptable (32% pour la première, 50% pour la seconde). La méthyl-3 cyclohexanone et la tétralone ont fourni des cétoles avec

seulement 8% et 5% de rendement, et ceci à condition d'opérer avec 10 cm³ de potasse 3N par 1/2 molécule de cétone vinylique. Des essais faits avec des quantités supérieures de catalyseur n'ont pas donné de cétole à partir de la tétralone. Quant à la cétone-alcool issue de la condensation sur la méthyl-2 cyclohexanone, elle n'a été isolée que très difficilement et avec un rendement de 1%.

Notons que ces chiffres n'ont qu'une valeur approximative car il est très délicat de séparer par distillation deux composés ayant une très grande viscosité et des points d'ébullition voisins de 15° à 20°. D'autre part à chaque distillation, une fraction de cétole se déshydrate en cétone éthylénique. Enfin ces rendements sont calculés en cétole brut non purifié c'est-à-dire contenant encore un peu de cétone éthylénique.

Remarquons encore un autre fait : Nous avons pu obtenir avec un rendement acceptable la dicétone-I-6 à partir de la tétralone, alors que le cétole correspondant n'a été obtenu qu'avec un très faible pourcentage et seulement dans le cas d'une condensation en présence d'une faible quantité de catalyseur. Nous pouvons en conclure que l'aldolisation de la dicétone est plus difficile que la déshydratation du cétole correspondant.

Isomérisie baeyérienne : Nous avons pu isoler à partir de la méthyl-4 et de la méthyl-3 cyclohexanone des cétoles se présentant sous deux formes isomères. Prenons comme exemple la diméthyl-3-6 décalol-9 one-2 (III). Elle se présente sous une forme fondant à 164° et une autre forme fondant à 135°. Par déshydratation les deux composés aboutissent à la même cétone éthylénique qui donne un dérivé cristallisé unique. Dès que le groupement hydroxyle est supprimé, nous n'obtenons qu'une seule cétone éthylénique. C'est bien ce groupement qui est responsable de l'isomérisie. Or pour donner une même octalone, il ne peut occuper que les positions cis ou trans. Nous pouvons donc appeler ces deux cétoles, l'un "cis", l'autre "trans", celui fondant à température plus élevée étant probablement la forme trans.

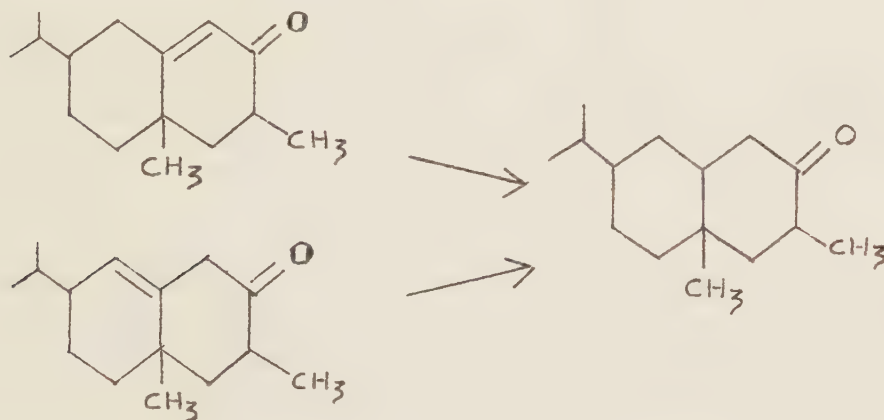
Nous constatons d'autre part, sur le tableau des composés obtenus, que ce sont précisément les cétoles à quatre centres assymétriques qui se présentent sous deux formes baeyériennes. Nous pourrions donc en conclure que le phénomène est dû aux substituants des carbones 6 et 10.

Cependant ceci n'est qu'une hypothèse qu'il serait bon de vérifier par de nombreux exemples. En effet, il est possible que, dans le cas des cétoles I, VII et XII, une des deux formes se soit complètement déshydratée en

cétone éthylénique, ceci étant appuyé par le fait que les rendements en cétol VII et XII sont très faibles. Nous nous limiterons donc à constater ces résultats.

Cétones éthyléniques : Dans cinq cas sur sept, nous n'avons pu isoler qu'une seule forme de cétoné éthylénique.

La condensation sur la tétrahydrocarvone semble nous donner deux formes car nous obtenons à partir du distillat deux dinitrophénylhydrazones; mais nous ne pouvons donner avec certitude les formules auxquelles correspondent ces deux octalones. Il est possible que nous soyons en présence de deux isomères optiques ou baéyériens car nous avons trois centres assymétriques dans la molécule, et d'autre part nous partons d'une tétrahydrocarvone dextrogyre pour aboutir à une octalone ayant un pouvoir rotatoire dévié légèrement vers la droite. Cependant nous pensons avoir plutôt deux isomères ayant la double liaison en 1-9 et 8-9 car après hydrogénation la cétone saturée ne nous donne qu'une seule semicarbazone.

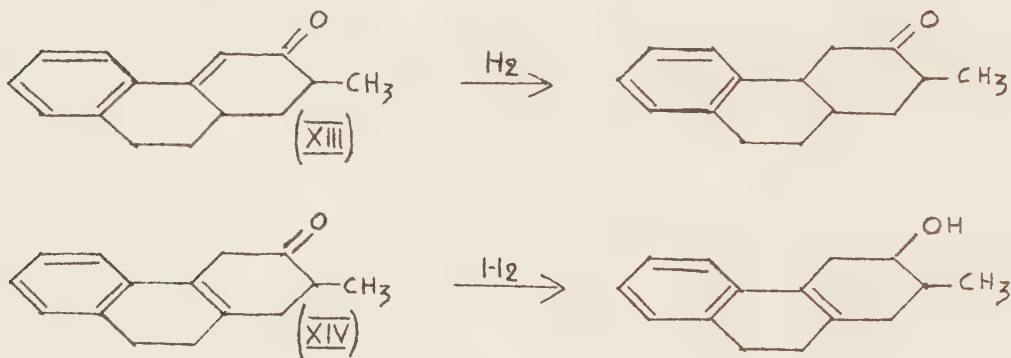


En effet, nous décelons sur la courbe de vitesse de réduction de la liaison éthylénique une cassure située environ aux deux tiers de la fixation d'hydrogène, valeur qui correspond avec le pourcentage des deux dinitrophénylhydrazones obtenues.

Dans le cas de la tétralone, nous avons pu isoler la cétone α -éthylénique XIII et β -éthylénique XIV. Quelles sont les conditions qui permettent d'obtenir l'une ou l'autre de ces deux formes ? Au cours de trois essais différents, où nous avons employé 10 cm³, 20cm³ et 40 cm³ de potasse 3N, pour une demi-molécule de cétone

vinyle, nous avons isolé la première et la troisième fois un mélange des deux isomères et la seconde fois uniquement la cétone α -éthylénique. D'autre part, par déshydratation de la dicétone en milieu acide, nous avons obtenu uniquement la cétone β -éthylénique. Par contre la déshydratation en milieu faiblement alcalin et à chaud conduit à la cétone α -éthylénique. Il semble donc qu'il y ait une concentration optimum de potasse pour l'obtention de la cétone α -éthylénique.

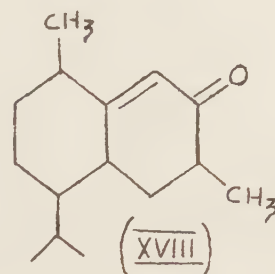
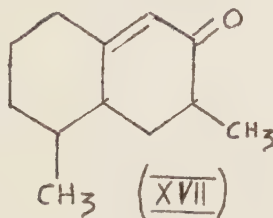
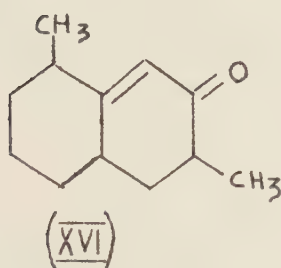
Nous verrons dans la deuxième partie de notre travail que nous avons pu prouver la position des doubles liaisons par hydrogénation sur nickel Raney. En effet la cétone α -éthylénique conduit alors à une cétone saturée alors que la cétone β -éthylénique donne un alcool β -éthylénique.



Quant aux autres cétones éthyléniques, elles semblent porter la double liaison en α du groupement carbonyle. En effet, nous n'obtenons qu'un seul dérivé cristallisé, soit semicarbazone, soit dinitrophénylhydrazone. D'autre part, par réduction, elles conduisent à la cétone saturée et non à l'alcool éthylénique.

Ajoutons qu'il aurait été possible d'obtenir à partir de la méthyl-2 et de la méthyl-3 cyclohexanone et de la tétrahydrocarvone deux autres séries de composés. En effet, dans notre cas, c'est l'hydrogène situé sur le carbone le plus substitué, ou en para de ce dernier, qui est le plus mobile. Mais la condensation aurait pu se faire sur le carbone symétrique par rapport au groupement $>C=O$, et on aurait obtenu les composés :

- (XVI) à partir de la méthyl-2 cyclohexanone,
(XVII) à partir de la méthyl-3 cyclohexanone,
(XVIII) à partir de la tétrahydrocarvone.



Nous avons prouvé ultérieurement, par passage aux hydrocarbures aromatiques correspondants (voir 2^e partie), que la structure des cétoles et cétones éthyléniques obtenues était bien celle indiquée primitivement.

Cette méthode de condensation permet donc d'aboutir avec des rendements acceptables aux cétones éthyléniques énumérées. Mais la préparation des cétoles correspondants n'est intéressante que dans le cas de la cyclohexanone et de la méthyl-4 cyclohexanone. Par contre, la condensation sur la tétralone présente un intérêt certain si l'on désire aboutir soit à la dicétone, soit à l'une des deux phénanthrénoncs.

- PARTIE EXPERIMENTALE -

=====

Nous allons d'abord voir succinctement les préparations des matières premières. Puis nous détaillerons les condensations de la méthyl-2 butène-1 one-3 sur les différentes cétones saturées et les propriétés des composés obtenus.

Préparation de la méthyl-2 butène-1 one-3 :

Nous avons employé la méthode décrite dans sa thèse par DREUX (59). On fixe le formol sur un excès de méthyléthylcétone en présence de potasse dans l'alcool. Puis l'excès de cétone est éliminé par distillation, le milieu étant neutralisé auparavant. Le résidu formé principalement de méthyl-2 butanol-1 one-3 est ensuite déshydraté sur traces d'iode avec élimination de la cétone éthylénique au fur et à mesure que celle-ci se forme. La méthylbuténone, séchée sur sulfate de sodium est ensuite distillée à pression atmosphérique.

E : 94° - 98° R% : très variable : 40 - 50%

Cyclohexanone :

Nous avons employé la cyclohexanone du commerce redistillée sous pression normale à 154° - 155°, ou sous 15mm. à 46° - 48°.

Ortho-méthylcyclohexanone :

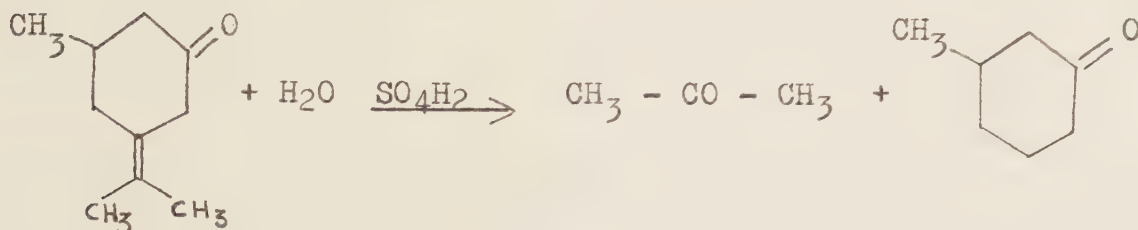
Elle a été préparée par oxydation du méthyl-2 cyclohexanol du commerce suivant la méthode de PEZOLD et SHRINER (60). Cet alcool cyclique est traité par fractions de 90 g., à froid, par un mélange sulfochromique dilué en très léger excès. On entraîne ensuite à la vapeur d'eau en recyclant l'eau d'entraînement. Puis la cyclohexanone est extraite à l'éther, séchée et distillée sous pression atmosphérique.

E : 164° R% = 90%

Méta-méthylcyclohexanone :

Nous l'avons préparée par hydrolyse de la pulégone suivant deux méthodes :

- L'une, de ZELINSKI (61) consiste à traiter pendant 45 secondes, 50 g. de pulégone par un mélange de 50 g. d'acide sulfurique concentré et de 10 g. d'eau. Puis on dilue par une grande quantité d'eau, et on fait un entraînement.



Cette méthode a l'inconvénient de donner un rendement assez variable.

- L'autre, de RUPE (62), permet de faire subir à la pulégone un traitement plus doux. On la fait bouillir pendant 15 heures avec un mélange d'alcool et d'acide sulfurique à 20%. Puis l'alcool est éliminé par distillation et on extrait ensuite le résidu à l'éther.

Les deux méthodes permettent de récupérer une fraction importante de pulégone. Mais le procédé RUPE a l'avantage de donner une quantité moindre de goudrons, donc une pulégone récupérée plus pure.

La méthyl-3 cyclohexanone est distillée sous pression ordinaire à 168° - 170°.

R% global : 55 - 60%

Para-méthylcyclohexanone :

Elle a été préparée de la même façon que la méthyl-2 cyclohexanone par oxydation sulfochromique du para-méthylcyclohexanol.

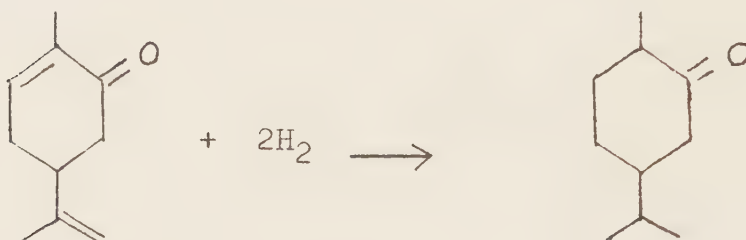
E. = 170° R% = 85 - 90%

Tétrahydrocarvone :

Nous l'avons obtenue par hydrogénation catalytique de la carvone. Celle-ci est extraite de l'essence de menthe crépue par distillation. Nous recueillons la

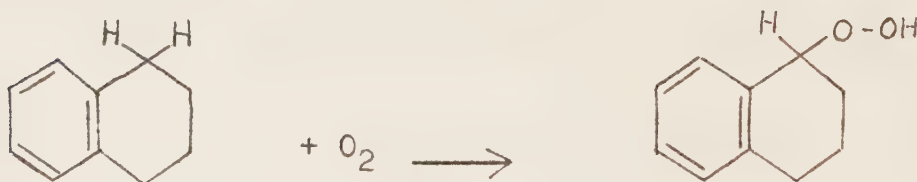
fraction 105°-107° sous 15mm. avec un rendement de 68%. Puis nous hydrogénons cette carvone par fractions de 75 g. en présence de nickel Raney.

$$E_{I2} = 91^{\circ} - 93^{\circ} \quad R\% = 80 - 85\%$$

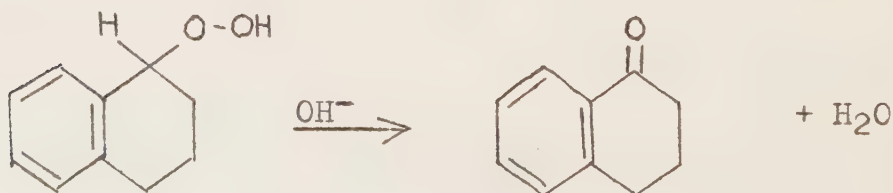


α-Tétralone :

Nous l'avons préparée en employant la méthode donnée dans "Organic Synthèses" (63) de HOCK et SUSEMIHL (64). En faisant passer un courant d'air à travers la tétraline, il se forme à une température comprise entre 72° et 80° un peroxyde suivant la réaction :



L'opération dure 60 heures pour 1.000 g. de tétraline. Ce peroxyde est ensuite décomposé en milieu alcalin et à chaud. Il y a alors déshydratation et formation de α-tétralone.



Puis, une fois la masse réactionnelle remise en milieu acide, on détruit les peroxydes restant par une solution de sulfate ferreux. Enfin on sèche et on distille sous vide, d'abord avec une colonne à rétrogradation pour éliminer l'excès de tétraline, puis avec une colonne Hempel; on recueille sous 4mm. la tétralone entre 110° - 113°.

Le rendement de l'opération peut être établi de deux façons différentes,

- soit à partir de la tétraline engagée dans la réaction et il est alors de l'ordre de 12 à 17%. Dans ce cas, il augmente si l'oxydation se fait à température légèrement plus élevée (80° - 90°),

- soit à partir de la tétraline perdue au cours de la réaction et il se situe entre 50 et 70%. Mais dans ce cas, au contraire, il baisse quand on élève la température d'oxydation.

Signalons encore qu'il se forme dans cette réaction une faible quantité de tétralol qui, sous 4mm. de mercure, possède un point d'ébullition très voisin de celui de la tétralone. Mais, étant donné que nous employons un grand excès de cette cétone saturée dans nos réactions, nous ne serons pas gênés par la présence du tétralol.

CONDENSATION DE LA METHYL-2 BUTENE-1 ONE-3 SUR LA CYCLOHEXANONE -

Réactifs : Méthyl-2 butène-1 one-3	37 g.
Cyclohexanone	130 g.
Potasse dans l'alcool 3N	10 cm ³

Nous employons une quantité de cyclohexanone trois fois supérieure à la quantité théorique.

La condensation a lieu suivant le processus déjà décrit. L'addition de la cétone éthylénique se fait en 1 heure à température inférieure à -5°. Aucun précipité ne se forme au cours de la réaction. Nous neutralisons ensuite, ajoutons de l'éther et séchons sur carbonate de potassium.

A la distillation, nous récupérons d'abord l'excès de cyclohexanone puis, sous une pression de 2,5mm. de mercure, le produit de condensation entre 110° et 125° qui cristallise en partic. Nous filtrons et distillons à nouveau à la même pression le résidu liquide ce qui permet d'isoler encore un peu de composé solide.

Nous obtenons finalement une fraction liquide de 18 g. distillant entre 97° et 100° sous 2mm., et une fraction solide de 25 g. passant à 125° - 127°, la première étant la cétone éthylénique, la deuxième correspondant au cétol.

Ce dernier est ensuite recristallisé trois fois dans l'éther de pétrole et on obtient 20 g. de cétol fondant à 118°.

R% en cétol	32%
R% en octalone	25%
R% global	57%

Méthyl-3 décalol-9 one-2 (I)

E₂ = 125° - 127° F = 118° (éther de pétrole)

C ₁₁ H ₁₈ O ₂	Analyse	Calculé	Trouvé
	C%	72,52	72,53
	H%	9,89	9,89

Méthyl-3 Δ1-9 Octalone-2 (II)

Cétone déjà décrite par COLONGE et DREUX (42).

CONDENSATION DE LA METHYL-2 BUTENE-1 ONE-3 SUR LA METHYL-4 CYCLOHEXANONE -

Réactifs : Méthyl-2 butène-1 one-3 70 g.
Méthyl-4 cyclohexanone 187 g.
Potasse alcoolique 3N 15 cm³

Nous opérons comme d'habitude,,mais l'addition de la cétone éthylénique a lieu en 2 heures 1/2 car la réaction semble plus exothermique que précédemment. Il se forme un précipité de cétol à partir du moment où la moitié de la méthylbuténone est ajoutée. Nous neutralisons par l'acide chlorhydrique concentré.

Nous laissons cristalliser à -12° pendant une nuit, puis nous filtrons. La fraction liquide est ensuite séchée sur carbonate de potassium, puis distillée pour éliminer la méthyl-4 cyclohexanone en excès (jusqu'à 80° sous 13mm.). Le résidu est à nouveau refroidi et, après une nuit à la glacière, passé sur buchner.

Nous distillons ensuite le filtrat sous 2,5mm. et isolons deux fractions :

- a) $\text{III}^0 - \text{I}34^0$ liquide
b) $\text{I}34^0 - \text{I}42^0$ cristallisée en partie

Les cristaux sont à nouveau essorés et le filtrat distillé

- a) $109^{\circ} - 118^{\circ}$ liquide
b) $118^{\circ} - 130^{\circ}$ cristallisée en partie

La partie liquide est encore distillée et nous séparons deux fractions sous 2,5mm. d'un poids total de 19 g.

- a) $109^{\circ} - 114^{\circ}$
b) $114^{\circ} - 118^{\circ}$

Ces deux fractions ayant le même indice de réfraction et donnant la même semicarbazone et avec un même rendement, sont considérées comme identiques.

Traitement de la fraction solide :

Nous recristallisons d'abord quatre fois dans l'alcool à 96° puis nous sublimons sous vide et obtenons ainsi un composé solide qui représente la forme trans du cétol. $F = 165,5^{\circ}$. L'opération se fait avec un mauvais rendement et ce cétol représente 15% de la masse solide de départ qui pèse 80 g.

Nous reprenons alors les eaux-mères qui, évaporées sous mauvais vide, laissent un résidu pâteux. Celui-ci est recristallisé d'abord dans un solvant non polaire tel que le cyclohexane puis trois fois dans un mélange eau-alcool à 70% d'alcool. Nous aboutissons ainsi au cétol, isomère cis, $F = 135^\circ$ et qui représente 40% du mélange solide de départ.

Semicarbazone de la diméthylactalone :

Réactifs : Octalone 5 g.
Chlorhydrate de semicarbazide 4,1 g.
Acétate de sodium cristallisé 5 g.

Le chlorydrate de semicarbazide et l'acétate de sodium (1,3 partie pour 1 partie en moles de cétone) sont

dissous dans le minimum d'eau (6 à 7cm³). Puis on ajoute la cétone, et enfin de l'alcool jusqu'à ce qu'on obtienne une seule phase liquide. La précipitation commence au bout d'une heure, est complète après 24 heures.

Nous filtrons, lavons à l'eau jusqu'à neutralité, et recristallisons quatre fois dans l'alcool, F = 243° - 245°.

Dinitrophénylhydrazone de la diméthylactalone :

Réactifs : Octalone	I g.
Dinitrophénylhydrazine	I, I g.

Le réactif est dissous dans 50 cm³ d'alcool, le tout chauffé à reflux avec la cétone pendant 1/4 d'heure. Puis on ajoute 1 cm³ d'acide chlorhydrique et on laisse refroidir.

Le précipité obtenu est filtré, lavé, et recristallisé dans le benzène.

F = 186°

$$R\% = 55\%$$

Semicarbazone du cétoI trans :

Nous opérons sur 5 g. de cétol, d'après la méthode déjà indiquée. Le dérivé cristallisé se forme en une heure avec un rendement de 81%. Après deux recristallisations dans l'alcool ordinaire, il fond à 252° au bloc Maquenne.

Essai de préparation de la semicarbazone du cétoI cis :

Ici encore nous partons de 5 g. de céto1. Le dérivé cristallisé se forme très lentement et sa précipitation, à peine terminée au bout de 5 jours, se fait avec un rendement de 70%. Cependant, après trois recristallisations dans l'alcool, nous constatons que nous avons obtenu la semicarbazone de l'octalone qui fond à 242° - 43°. Le céto1 s'est donc déshydraté au cours de l'opération. Nous avons ainsi prouvé que, par élimination d'une molécule d'eau, le céto1 cis donne bien la cétone éthylénique obtenue au cours de la condensation.

Déshydratation du cétoI trans :

5 g. de cétol sont placés dans un excès d'acide oxalique en solution aqueuse saturée. Nous obtenons

par ébullition et entraînement à la vapeur d'eau, une huile légèrement colorée.

Sur ce corps, nous préparons une dinitrophénylhydrazone qui après deux recristallisations fond à 186° et paraît identique à celle que nous avons préparée en partant de l'octalone.

Les deux cétoles cis et trans donnent bien la même cétone éthylénique par déshydratation.

Diméthyl-3-6 décalol-9 one-2 trans (III) :

$$F = 165,5^{\circ} \text{ (alcool)} \quad E_{2,5} = 134^{\circ} - 135^{\circ}$$

$C_{12}H_{20}O_2$	Analyse	Calculé	Trouvé
	C%	73,46	73,10
	H%	10,20	10,28

Semicarbazone $F = 252^{\circ}$

$C_{13}H_{23}O_2N_3$	Analyse	Calculé	Trouvé
	N%	16,61	16,62

Diméthyl-3-6 décalol-9 one-2 cis (III) :

$$F = 135^{\circ} \quad E_{2,5} = 134^{\circ} - 135^{\circ}$$

$C_{12}H_{20}O_2$	Analyse	Calculé	Trouvé
	C%	73,46	73,44
	H%	10,20	10,20

Diméthyl-3-6 Δ I-9 octalone-2 (IV) $C_{12}H_{18}O$:

$$E_{2,5} = 111^{\circ} - 118^{\circ}$$

$$n_D^{16} = 1,5050 \quad \text{R.M. calculé : } 52,76$$

$$d_4^{20} = 0,987 \quad \text{R.M. mesuré : } 53,34$$

Semicarbazone $F = 243^{\circ}$

$C_{13}H_{21}ON_3$	Analyse	Calculé	Trouvé
	N%	17,87	18,02

Dinitrophénylhydrazone F = 186°

$C_{18}H_{22}O_4N_4$	Analyse	Calculé	Trouvé
	N%	15,64	15,75

CONDENSATION DE LA METHYL-2 BUTENE-1 ONE-3 SUR LA METHYL-3 CYCLOHEXANONE -

Réactifs :	Méthylbuténone	100 g.
	Méthyl-3 cyclohexanone	295 g.
	Potasse alcoolique 3N	20 cm ³

L'opération se fait comme d'habitude. Après neutralisation nous rajoutons de l'éther pour dissoudre le peu de cétol qui a précipité et nous séchons sur carbonate de potassium.

Nous faisons ensuite trois distillations successives sous 2,5mm. de mercure, les deux premières en milieu neutre, la troisième en présence d'un peu d'acide phosphorique en isolant chaque fois la fraction cristallisée de la fraction liquide et en redistillant cette dernière.

1°) Fraction liquide 100 g.
" solide 13 g.

2°) Fraction liquide 90 g.
" solide 6 g.

3°) Fraction liquide 86 g.

soit octalone : E = 106° - 108° 86 g. R% = 40%
décalolone : E = 126° - 130° 19 g. R% = 8%

Purification des cétoles :

Nous recristallisons une première fois dans le cyclohexane pour purifier l'ensemble des deux cétoles, puis dans l'alcool à 96° pour isoler deux fractions différentes, l'une par recristallisation directe, l'autre par évaporation des eaux-mères. Enfin chaque fraction

est recristallisée trois fois dans l'éther de pétrole et nous obtenons deux composés cristallisés de point de fusion : 92° et 157°.

Dinitrophénylhydrazone de la diméthyl-octalone :

Elle a été préparée suivant la méthode déjà indiquée. Elle se forme avec un rendement de 70%. Après lavage et deux recristallisations dans le benzène nous obtenons des cristaux rouges F = 176°.

Diméthyl-3-7 décalol-9 one-2 trans (V) :

$$E_{2,5} = 126^{\circ} - 130^{\circ} \quad F = 157^{\circ}$$

$C_{12}H_{20}O_2$	Analyse	Calculé	Trouvé
	C%	73,46	73,05
	H%	10,20	9,96

Diméthyl-3-7 décalol-9 one-2 cis (V) :

$$E_{2,5} = 126^{\circ} - 130^{\circ} \quad F = 92^{\circ}$$

$C_{12}H_{20}O_2$	Analyse	Calculé	Trouvé
	C%	73,46	73,52
	H%	10,20	10,21

Diméthyl-3-7 Δ 1-9 octalone-2 (VI) $C_{12}H_{18}O$:

$$E_{2,5} = 106^{\circ} - 108^{\circ}$$

$$n_D^{22} = 1,5046 \quad \text{R.M. calculé : } 52,76$$

$$d_4^{20} = 0,989 \quad \text{R.M. mesuré : } 53,43$$

Dinitrophénylhydrazone F = 176° (benzène)

$C_{18}H_{22}O_4N_4$	Analyse	Calculé	Trouvé
	N%	15,64	15,55

CONDENSATION DE LA METHYL-2 CYCLOHEXANONE SUR LA METHYL-2 BUTENE-1 ONE-3 -

Réactifs : Méthylbuténone 42 g.
Méthyl-2 cyclohexanone 110 g.
Potasse alcoolique 10 cm³

Nous suivons la méthode de condensation habituelle. Il ne se forme pas de cétol au cours de la condensation. Après neutralisation et séchage sur carbonate de potassium, nous éliminons l'ortho-méthylcyclohexanone en excès sous vide, puis nous distillons deux fois sous 5mm. de mercure en isolant,

la première fois a) I20° - I25°
 b) I25° - I40°

La fraction b) qui passe fluide au début, devient de plus en plus visqueuse à mesure que la température de distillation s'élève. Nous distillons cette fraction,

une deuxième fois b₁) I22° - I32°
 b₂) I32° - I40°

Cette dernière fraction cristallise en partie. Nous la filtrons après l'avoir laissée 24 heures à la glacière, puis nous réunissons a), b₁) et le filtrat que nous distillons en présence de traces d'acide. Nous isolons ainsi une fraction de 50g. passant à I02° - I04° sous 2mm. et qui correspond à l'octalone.

La fraction solide de I g. est recristallisée quatre fois dans l'éther de pétrole (E = 80° - 90°) jusqu'à point de fusion constant. F = II7°.

R% en cétol = I%
R% global = 55 - 60%

Semicarbazone de la diméthyl-octalone :

Cette opération se fait suivant la méthode déjà indiquée, sur 5 g. de cétone. Le composé cristallisé précipite au bout de I0mn. et se forme avec un rendement de l'ordre de 75%. Nous recristallisons deux fois dans l'alcool à 70%. F = 242°.

Diméthyl-3-I0 décalol-9 onc-2 (VII) :

E₅ = I35° - I40° F = II7°

C ₁₂ H ₂₀ O ₂	Analyse	Calculé	Trouvé
	C%	73,46	73,35
	H%	10,20	10,22

Diméthyl-3-IO ΔI-9 octalone-2 (VIII) C₁₂H₁₈O :

$$E_2 = 102^\circ - 104^\circ$$

$$n_D^{17} = 1,5154 \quad \text{R.M. mesuré} = 53,70$$

$$d_4^{20} = 0,998 \quad \text{R.M. calculé} = 52,76$$

Semicarbazone F = 242° (Alcool dilué 70%)

C ₁₃ H ₂₁ N ₃ O	Analyse	Calculé	Trouvé
	N%	17,80	17,87

CONDENSATION DE LA METHYL-2 BUTENE-1 ONE-3 SUR LA TETRAHYDROCARVONE -

Signalons d'abord qu'un essai de condensation fait avec 10 cm³ et 15 cm³ de potasse pour une demi-molécule de cétone vinylique n'a pas donné lieu à condensation à - 10°.

Réactifs : Méthylbuténone 42 g.
 Tétrahydrocarvone 220 g.
 Potasse alcoolique 3N 30 cm³

Nous opérons comme d'habitude. Après neutralisation nous séchons sur carbonate de potassium. Nous n'obtenons pas de cétole. Puis une première distillation assez rapide sous 4 mm. nous donne une fraction importante entre 125° et 145° que nous redistillons sous 2mm. avec plus de précaution et nous isolons l'octalone entre 122° et 125° avec un rendement de 40%.

Une même opération faite à 20° nous donne un composé identique passant à 130° - 132° sous 3mm. ou bien 158° - 162° sous 15mm. et avec un rendement de 43%.

Signalons qu'une opération au cours de laquelle la température s'est élevée à 45° n'a pas donné le même produit de condensation, mais un composé passant entre 164° et 175° sous 15mm. avec un rendement atteignant 55 - 60%.

Dinitrophénylhydrazone de la diméthylisopropyloctalone :

Nous opérons sur 1 g. de composé cétonique obtenu par condensation à froid. La précipitation se fait très rapidement et avec un rendement de 90%.

Mais à la recristallisation, nous isolons deux composés, l'un peu soluble dans le mélange alcool-benzène à 50%, purifié en 3 fois, et fondant à 189°, l'autre, plus soluble dans le même mélange et fondant à 153°. Ce dernier a été extrait des eaux-mères de recristallisation du composé F = 189°. La première forme est environ deux fois plus abondante que la deuxième forme.

Si nous opérons sur le composé obtenu à chaud, nous constatons que la formation du dérivé cristallisé est beaucoup plus lente. D'autre part, le composé obtenu est gommeux. Cependant, au bout de trois recristallisations dans le mélange alcool-benzène à 70% d'alcool, nous n'obtenons qu'une seule dinitrophénylhydrazone fondant à 153°.

Diméthyl-3-IO isopropyl-7 ΔI-9 octalone-2 (IX et X),
 $C_{15}H_{24}O$

$$E_2 = 122^\circ - 125^\circ$$

$$n_D^{20} = 1,5031 \quad \text{R.M. calculé : } 66,7$$

$$d_4^{20} = 0,969 \quad \text{R.M. trouvé : } 67,2$$

$$[\alpha]_D^{22} = + 1^\circ 47'$$

Dinitrophénylhydrazone :

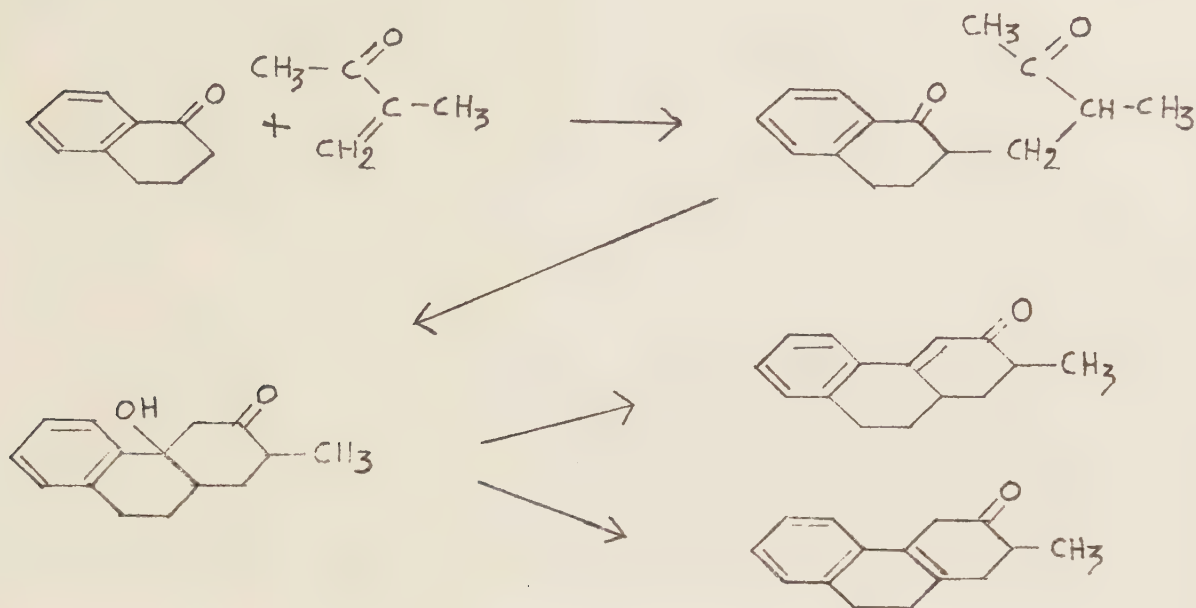
Forme α : F = 189°

$C_{21}H_{28}O_4N_4$	Analyse	Calculé	Trouvé
	N%	14,00%	14,28%

Forme β , F = 153°

$C_{21}H_{28}O_4N_4$	Analyse	Calculé	Trouvé
	N%	14,00%	13,78%

CONDENSATION DE L' α -TETRALONE SUR LA METHYL-2 BUTENE-1
ONE-3 -



Réactifs : Méthylbuténone 42 g.
 α -tétralone 220 g.

1^o) - Potasse alcoolique 3N 10 cm³
2^o) - " " " 20 cm³
3^o) - " " " 40 cm³

La condensation a toujours lieu suivant la méthode habituelle. L'addition de cétone vinylique se fait en une heure. On neutralise et sèche sur carbonate de potassium, puis on filtre. Seule la première condensation, avec 10 cm³ de potasse, fournit un peu de cétole mélangé au desséchant.

Nous distillons ensuite sous 2 à 3mm. ce qui permet d'abord de récupérer l'excès de tétralone à 104°-106° puis le mélange des produits de condensation entre 160° et 180° avec un rendement total compris entre 55% et 65%.

Distillation des produits formés :

Première condensation : Une première distillation nous donne trois fractions entre 160° et 180° dont les deux dernières cristallisent en partie.

Nous filtrons, distillons les parties liquides, et obtenons ainsi une fraction passant à 160° - 165° sous 2 - 3mm. et qui correspond à la dicétone.

Deuxième condensation : Sous 2 - 3mm. nous séparons d'abord deux fractions :

154° - 172°	liquide
172° - 180°	cristallisée en partie.

Cette dernière est essorée et les parties liquides sont redistillées sous Imm. entre,

150° - 156°	liquide
156° - 160°	cristallisée en partie.

Nous filtrons à nouveau.

Troisième condensation : Sous 2 - 3mm. nous obtenons une seule fraction entre 163° - 171° qui cristallise en partie. Après filtration nous redistillons la partie liquide sous la même pression,

160° - 165°	liquide
165° - 172°	cristallisée en partie.

Nous filtrons à nouveau et réunissons les composés liquides.

Nous avons ainsi isolé entre 160° et 165° sous 2 - 3mm. le composé dicétonique avec un rendement de :

30%	pour la première condensation,
35%	" " deuxième " ,
17%	" " troisième " .

Recristallisation des composés solides :

Dans la première opération nous avons obtenu d'abord 5 g. de cétol qui, recristallisé 2 fois dans l'alcool à 95° , fond à 171° . D'autre part, nous avons isolé par distillation 20 g. d'un composé solide que nous avons précipité 3 fois de sa solution alcoolique pour obtenir 5 g. de cétone β -éthylénique, $F = 80^{\circ}$. Les eaux-mères de recristallisation, évaporées sous vide, abandonnent la cétone α -éthylénique qui après deux purifications dans l'alcool méthylique fond à 100° .

Dans la deuxième opération, nous isolons seulement 19 g. de cétone α -éthylénique qui fond à 100° après deux recristallisations dans l'alcool méthylique.

Dans la troisième opération, nous obtenons 38 g. de cétones solides formés d'un mélange des deux isomères. Après plusieurs recristallisations, d'abord dans l'alcool éthylique puis dans l'alcool méthylique, nous obtenons 7 g. de cétone β -éthylénique. Les eaux-mères contiennent encore un mélange de cétone α -éthylénique et β -éthylénique.

Distillation de la dicétone en milieu acide :

Nous partons de 38 g. de dicétone que nous distillons sous 1 à 2 mm. en présence de 0,5 cm³ d'acide phosphorique. Il y a d'abord départ d'eau, puis distillation à 156° - 160°. Le distillat cristallise au bout d'une nuit et par filtration donne 20 g. de composé solide et 10 g. de liquide qui sont traités de la même façon pour donner encore 5 g. de cétone solide.

Après trois recristallisations dans l'alcool méthylique, ce composé fond à 80°. C'est donc la cétone β -éthylénique.

Traitement de la dicétone par la potasse :

15 g. de dicétone sont dissous dans 15 cm³ d'alcool. Nous faisons bouillir avec 1 cm³ de potasse 3N pendant un 1/4 d'heure environ. Puis nous neutralisons. Il précipite peu à peu un composé solide qui filtré, lavé à l'eau et recristallisé donne 4 g. de composé, F = 99°. C'est donc la cétone α -éthylénique qui s'est formée. Notons que nous avons à peu près la même alcalinité qu'au cours de la première condensation.

Rendements :

	(30%	de dicétone
1 ^o Opération	(4,5%	de cétol
10 cm ³ de potasse	(17%	d'un mélange des deux cétones
	(	α -et β -éthyléniques.
	(35%	de dicétone
2 ^o Opération	(	pas de cét
20 cm ³ de potasse	(18%	de cétone α -éthylénique

3 ^o Opération	{	17%	de dicétone
40 cm ³ de potasse			pas de céto
	{	36%	de mélange des deux cétones éthyléniques.

Mono-dinitrophénylhydrazone de la dicétone :

Nous cherchons à préparer la bis-dinitrophénylhydrazone.

Réactifs : Dicétone	1 g.
Dinitrophénylhydrazone	2 g.

Nous opérons comme indiqué plus haut. Après filtration nous lavons le précipité à l'alcool. Puis nous recristallisons 4 fois dans le mélange alcool-benzène.

F = 212° R% = 40%

A l'analyse nous constatons que ce composé est la mono-dinitrophénylhydrazone, c'est-à-dire qu'une seule fonction a réagi.

Disemicarbazone de la dicétone :

Réactifs : Dicétone	5 g.
Chlorhydrate de semicarbazide	3,4 g.
Acétate de sodium	4,2 g.

Nous avons calculé nos réactifs en supposant le composé monocétonique. La semicarbazone se forme très lentement. Nous la traitons au bout de huit jours suivant la méthode habituelle. Une première recristallisation dans 50 cm³ de benzène ne dissout qu'une partie du solide. Le résidu est repris par un mélange de deux parties d'alcool avec une partie de benzène. Après trois recristallisations dans ce mélange, le composé fond vers 255° - 260°.

Ajoutons que par refroidissement du solvant, il ne se forme pas des cristaux mais plutôt des flocons. D'autre part, il faut une très grande quantité de solvant (200cm³) pour seulement 1 g. de dérivé cristallisé. Nous n'avons pas ici une véritable recristallisation.

La fraction soluble dans le benzène n'a pas été recristallisée. Elle fond vers 190° et correspond à la semicarbazone de la cétone éthylénique. Il y a sans doute cyclisation de dicétone au cours de la réaction.

Cependant l'analyse nous donne un pourcentage d'azote légèrement plus faible que le pourcentage théorique. Il semble que la di-semicarbazone soit mélangée avec un peu de semicarbazone de la cétone éthylénique, aussi peu soluble que la première. Nous admettons néanmoins que nous sommes en présence de la di-semicarbazone.

Semicarbazone de la cétone β -éthylénique :

Nous la préparons à partir de 5 g. de cétone. Elle se forme immédiatement mais jaunit rapidement à la lumière. Nous recristallisons deux fois dans le benzène.

F : 192° R% = 80%

(Méthyl-2₂ céto-2₃) butyl-2 tétralone-I (XI) C₁₅H₁₈O₂ :

E_{2,5} = 160° - 165°

Mono-dinitrophénylhydrazone : F = 212° - 213°

C ₂₁ H ₂₂ O ₅ N ₄	Analyse	Calculé	Trouvé
	N%	13,66	13,66

Disemicarbazone : F = 255° - 260°

C ₁₇ H ₂₄ O ₂ N ₆	Analyse	Calculé	Trouvé
	N%	24,40	23,05

Méthyl-2 octahydro-I-2-3-4-9-10-II-12 phénanthrérol-I2 one-3 (XII) :

F = 171°

C ₁₅ H ₁₈ O ₂	Analyse	Calculé	Trouvé
	C%	78,26	78,37
	H%	7,82	7,90

Méthyl-2 hexahydro-I-2-3-9-10-II phénanthrénone-3 (XIII)

F = 100°

E_{2,5} = 172° - 176°

C ₁₅ H ₁₆ O	Analyse	Calculé	Trouvé
	C%	84,90	84,87
	H%	7,50	7,71

Ce composé a déjà été décrit par MANNICH (49).

Méthyl-2 hexahydro-1-2-3-4-9-10 phénanthrénone-3 (XIV):

F = 80°

E_{2,5} = 167° - 172°

C ₁₅ H ₁₆ O	Analyse	Calculé	Trouvé
	C%	84,90	84,66
	H%	7,50	7,60

Semicarbazone : F = 192°

C ₁₆ H ₁₉ ON ₃	Analyse	Calculé	Trouvé
	N%	15,60	15,72

CONDENSATION DE LA METHYL-2 BUTENE-1 ONE-3 SUR L'ACETO-PHENONE

Réactifs : Méthylbuténone 84 g.
Acétophénone 360 g.
Potasse alcoolique 3N 30 cm³

L'opération a lieu comme d'habitude. Cependant il est impossible de refroidir au dessous de 5° car l'acétophénone a tendance à cristalliser. Nous nous maintenons donc au dessous de 25°.

A la distillation sous 14mm. nous récupérons d'abord l'acétophénone en excès, puis une fraction de 41 g. passant à 170° - 180°, dont la majorité distille à 176°. Cette fraction cristallise totalement au bout d'une nuit.

Après deux recristallisations dans l'alcool méthylique, la phénylméthylcyclohexénone ainsi obtenue fond à 65°.

R% = 23%

Semicarbazone de la phénylméthylcyclohexénone :

Nous opérons sur 1,3 g. de cétone avec 2 g. de chlorhydrate de semicarbazide et 2,5 g. d'acétate de sodium cristallisé suivant la technique habituelle. Le composé cristallisé se forme avec un rendement de 90% et fond vers 210° - 215° après deux recristallisations dans le mélange alcool-benzène à 30% de benzène.

Méthyl-1 phényl-4 cyclohexène-3 one-2 (XV) :

$$E_{I4} = 175^{\circ} - 177^{\circ}$$

$$E_3 = 145^{\circ} - 146^{\circ}$$

$$F = 65^{\circ}$$

$C_{13}H_{14}O$	Analyse	Calculé	Trouvé
	C%	83,87	83,79
	H%	7,53	7,45

Semicarbazone : F = 210° - 215°

$C_{14}H_{17}ON_3$	Analyse	Calculé	Trouvé
	N%	17,28	17,32

o o
o

- D E U X I E M E P A R T I E -

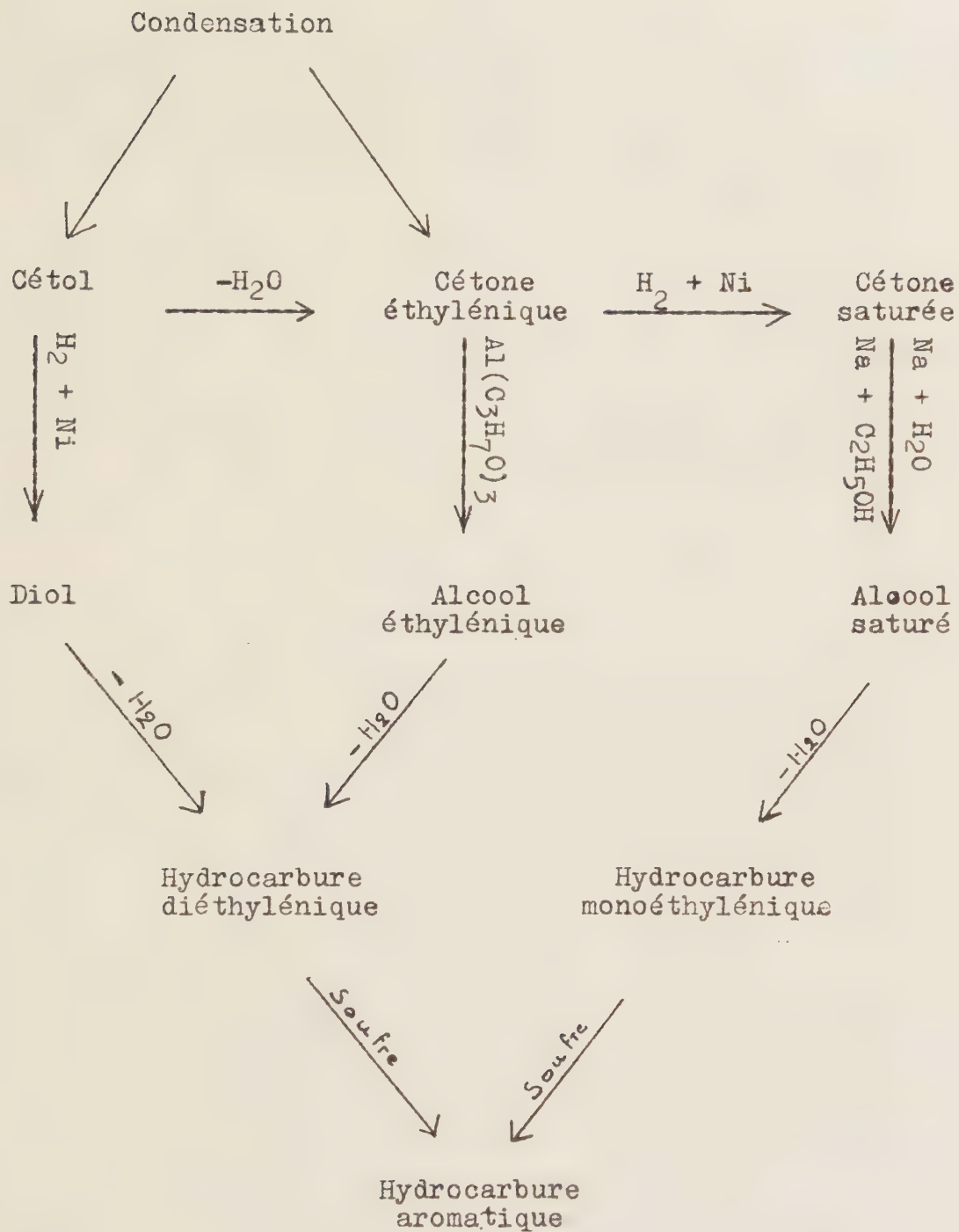
Après avoir obtenu par un seul type de condensation des cétoles et des cétones éthyléniques polycycliques, nous nous sommes proposés de passer à leurs dérivés les plus simples tels que cétones saturées, alcools saturés, glycols, alcools éthyléniques, par des opérations courantes.

Les composés hydroxylés ainsi obtenus, nous ont permis ensuite d'aboutir par déshydratation et déshydrogénation successives à des hydrocarbures aromatiques bien décrits dans la littérature et ayant le même squelette que les cétoles et cétones éthyléniques de départ. Nous avons ainsi pu prouver d'une façon indiscutable la structure de tous les composés nouveaux que nous avons préparés.

- RESULTATS OBTENUS -

Dans le tableau ci-dessous nous avons résumé les différents stades qui nous ont permis d'obtenir les hydrocarbures aromatiques. Nous voyons tout de suite que nous pouvons suivre trois voies différentes pour aboutir à ces derniers. Il est possible de partir soit du cétole qui sera réduit en glycol, soit de la cétone éthylénique qui sera réduite en alcool éthylénique ou en cétone saturée. Le choix de la méthode employée dépend évidemment des rendements des différentes condensations en cétoles et en cétone éthylénique. A partir de la cyclohexanone et de la méthyl-4 cyclohexanone, nous avons obtenu un rendement appréciable en cétoles. Nous avons donc préparé les glycols correspondants pour aboutir à l'hydrocarbure aromatique. Dans les autres cas, c'est la réduction de la cétone éthylénique par l'isopropylate d'aluminium qui semble être la méthode la plus avantageuse; d'une part elle est la plus rapide, d'autre part, elle permet de conserver la double liaison ce qui favorise ultérieurement la bonne marche de la déshydrogénation. Cependant dans tous les cas (sauf pour les dérivés de l'acétophénone) nous avons préparé la cétone et l'alcool saturé, étant donné que ce sont les dérivés les plus simples des produits de condensation.

Nous allons voir successivement les différents types d'opération que nous avons effectués et comparer les résultats obtenus.



I) Réduction catalytique par l'hydrogène :

Réduction des cétoles : La réduction des cétoles en glycols par l'hydrogène en présence de nickel Raney est une opération lente. Nous sommes obligés de chauffer le mélange réactionnel à 35° pour fixer un litre d'hydrogène en une heure. Mais les rendements des opérations sont bons et varient entre 70 et 95%.

Chaque cétole devrait nous donner deux glycols isomères. En pratique, nous obtenons un seul glycol à partir de la méthyl-3 décalolone (I) et de la diméthyl-3-6 décalolone trans (III). Son isomère cis nous donne par contre trois glycols différents dont l'un déjà obtenu à partir de l'isomère trans. Ces trois glycols ont une solubilité dans l'alcool très différente et qui diminue à mesure que le point de fusion augmente. Nous indiquerons plus loin les pourcentages relatifs des trois glycols obtenus.

Signalons encore que ces composés se subliment très facilement.

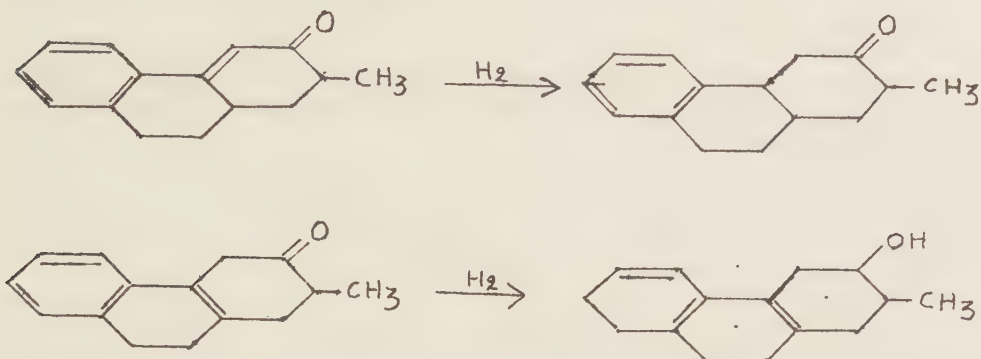
Réduction des cétones éthyléniques : La réduction des cétones éthyléniques par l'hydrogène a pour but de saturer sélectivement la double liaison et d'obtenir ainsi la cétone saturée. L'opération est beaucoup plus rapide que pour les cétoles. Mais il est difficile d'obtenir un produit pur, et en fin d'opération nous devons distiller un mélange de cétones et d'alcools éthyléniques et saturés. Nous n'obtenons donc pas de papiers très nets et les rendements sont moyens.

Signalons deux cas particuliers :

- Cas de la diméthyl-3-10 décalone (VIII): nous avons essayé d'obtenir directement, par hydrogénation totale l'alcool saturé. Mais nous n'avons pas réussi à fixer la quantité théorique d'hydrogène. Nous avons donc essayé d'isoler la cétone saturée restante par distillation et de préparer à partir de ce composé la semicarbazone. Celle-ci, hydrolysée en milieu acide, a régénéré une décalone pure.

- Cas des phénanthrétones : Les hydrogénations des deux phénanthrétones (XIII) et (XIV) isolées au cours de la condensation, nous ont donné, l'une, la cétone saturée, l'autre, l'alcool éthylénique correspondant. C'est cette propriété qui nous a permis de situer les doubles liaisons à l'intérieur de la molécule. N'ayant pas assez de réactifs nous n'avons pu isoler les composés à l'état pur. Nous

avons donc préparé les dérivés cristallisés directement à partir des produits bruts et obtenu d'une part la semicarbazone d'une octahydrophénanthrénone, d'autre par le p-nitrobenzoate d'un hexahydrophénanthrérol.



2°) Réductions par l'isopropylate d'aluminium :

Ce type d'opération nous a toujours donné de bons résultats : les composés obtenus sont purs, les rendements avec lesquels ils se forment, sont bons (de 70 à 95%).

A partir de la méthylphénylcyclohexénone (XV), et de la méthylhexahydrophénanthrénone (XIV), nous n'avons obtenu qu'une seul isomère sur les deux prévus par la théorie. A partir de la diméthyl-3-7 octalone (VI), nous avons isolé une forme liquide et une forme solide de l'octalol. La forme liquide est probablement un mélange des deux isomères possibles.

Cependant nous n'avons pas pu isoler l'octalol à partir de la diméthyl-3-10 octalone (VIII). Il se forme directement un composé diéthylénique très fluide et non pas visqueux comme le sont les alcools de ce type.

Ceci est sans doute de notre faute, car nous avons omis d'employer le vide pour éliminer l'alcool isopropylique en fin de réaction, ce qui a pu provoquer une surchauffe. Notons que l'alcool éthylénique se trouve sous forme d'alcoolate d'aluminium. Il est possible que ce soit ce fait qui favorise la déshydratation.

3°) Réductions par le sodium :

Cette méthode permet de passer de la cétone saturée à l'alcool saturé. L'opération peut se faire soit en présence d'alcool, soit en présence d'éther humide. De

toute façon, c'est l'hydrogène naissant qui réagit sur la fonction à réduire.

Néanmoins la méthode employant l'éther est plus avantageuse que l'autre si l'on dispose de composés insolubles dans l'eau : elle est plus rapide car elle évite un entraînement à la vapeur d'eau, elle donne de meilleurs rendements car il est possible de tamponner le milieu par du bicarbonate de sodium.

Nous avons opéré avec le sodium et l'alcool dans le cas de la diméthyl-3-6 décalone. L'alcool correspondant s'est formé avec un rendement de 60%.

Par contre dans le cas de la diméthyl-3-10 décalone, de la diméthyl-3-7 décalone et de la diméthylisopropyl-décalone, nous avons utilisé le sodium en présence d'éther. Les rendements sont alors de 75 à 80%.

Les alcools saturés obtenus sont des composés très visqueux. Ce sont probablement des mélanges des deux isomères possibles ce qui empêche leur cristallisation. Cependant nous avons pu isoler le diméthyl-3-7 décalol sous une forme solide et une forme liquide.

Il a été très difficile de préparer des dérivés cristallisés à partir de ces composés. Nous avons cependant pu isoler le p-nitrobenzoate du diméthyl-3-6 décalol.

4°) Déshydratations :

C'est avec l'intention de préparer des hydrocarbures éthyléniques, que nous avons effectué des déshydratations. Malheureusement, mis à part le méthylphénylcyclohexadiène, nous n'avons pu les isoler, et ceci pour deux raisons :

D'une part cette opération était susceptible de nous donner plusieurs isomères. Or, nous sommes partis de petites quantités de composés hydroxylés. Il était donc impossible d'isoler par distillation des produits purs.

Les hexalines obtenues sont, d'autre part, des composés peu stables, facilement oxydables à l'air et qui par conséquent donnent des résultats erronés à l'analyse.

Nous avons opéré, soit avec l'anhydride phosphorique, soit avec l'acide phosphorique. Ce dernier a été employé pour déshydrater le glycol issu de la méthyl-4 cyclohexanone. L'anhydride a été utilisé soit en présence de

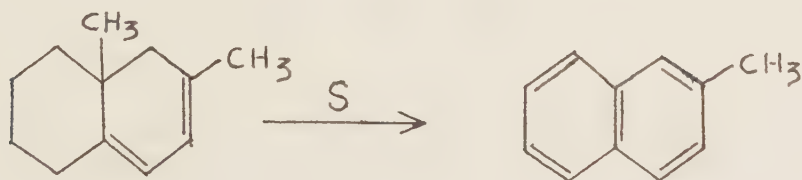
solvant, soit par action directe sur le composé hydroxylé. Mais dans tous les cas, les rendements ne sont pas élevés et dépassent rarement 60%.

5°) Déshydrogénations :

Les déshydrogénations ont toutes été faites en présence de soufre. Les rendements obtenus, très bons dans le cas du phénanthrène et du biphényle, sont moins élevés quand on traite des composés plus riches en hydrogène tels que les hexalines et surtout la diméthyl-2-9 hexaline, possédant un groupement méthyle sur un carbone tertiaire.

Nous avons essayé d'isoler le carbure aromatique correspondant à la diméthyl-3-10 isopropyl-7 octalone, soit le méthyl-2 isopropyl-6 naphthalène. Mais malgré plusieurs opérations effectuées dans des conditions différentes, nous n'avons pu obtenir ni ce composé, ni son picrate.

Tous les autres hydrocarbures éthyléniques nous ont donné le composé aromatique prévu. La diméthyl-2-9 hexaline a évidemment donné le β -méthyl-naphtalène mais avec un mauvais rendement.



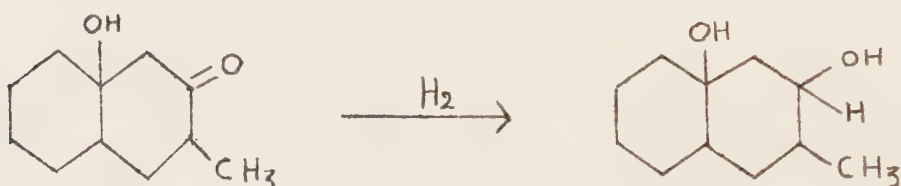
D'autre part le picrate obtenu ne fond pas exactement à la température indiquée par la littérature. Toutefois, l'analyse donnant des résultats corrects, nous admettons que nous sommes bien en présence du composé précité.

- PARTIE EXPERIMENTALE -

A) COMPOSES ISSUS DE LA CYCLOHEXANONE -

Réduction de la méthyl-3 décalol-9 onc-2 :

Nous avons opéré par hydrogénation catalytique dans l'alcool en présence de nickel Raney.



Réactifs :	Cétol	7 g.
	Catalyseur	10 g.
	Alcool à 96°	200 cm ³
	Hydrogène	0,9 litres

La fixation d'hydrogène est très lente et nous sommes obligés de chauffer à 35° - 40° pour l'activer.

Après filtration, l'alcool est éliminé par distillation puis évaporation sous vide. Nous obtenons une masse cristalline avec un rendement quantitatif. Après recristallisation dans l'alcool ordinaire puis deux fois dans l'alcool méthylique à 80%, le composé fond à 147°.

Méthyl-3 décalinediol-2-9 :

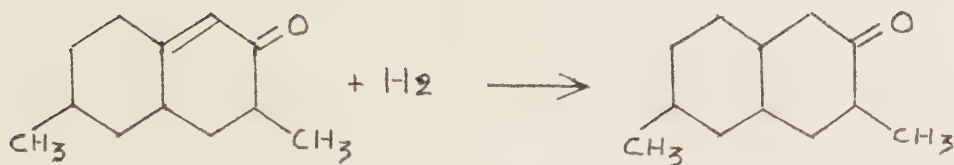
F = 147°

C ₁₁ H ₂₀ O ₂	Analyse	Calculé	Trouvé *
	C%	71,74	71,78
	H%	10,87	10,76

B) COMPOSES ISSUS DE LA METHYL-4 CYCLOHEXANONE -

Réduction de la diméthyl-3-6 octalone-2 :

Elle a été faite par hydrogénation catalytique dans l'alcool en présence de nickel Raney.



Réactifs : Cétone 50 g.
 Catalyseur 10 g.
 Alcool 200 cm³
 Hydrogène 6 litres

La fixation d'hydrogène a lieu en I H. I/4. Après filtration et élimination de l'alcool sous vide moyen, nous distillons deux fois sous 2mm. et nous obtenons d'abord une fraction entre 94° et 104° qui redistillée donne la décalone entre 95° et 102°.

R% = 52%

Semicarbazone :

Nous préparons une semicarbazone sur 3 g. de décalone. Elle précipite immédiatement et après deux recristallisations dans l'alcool à 96° elle fond à 220°.

R% = 60 - 65%

Diméthyl-3-6 décalone-2 : C₁₂H₂₀O

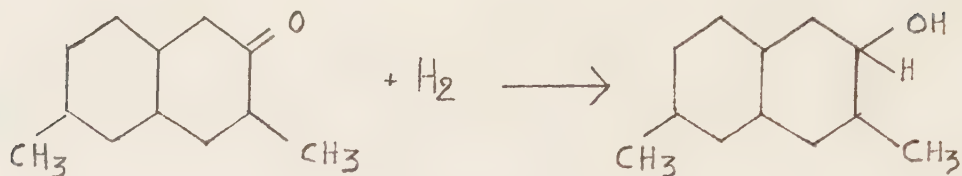
E₂ = 95° - 102°

$d_4^{20} = 0,961$	R.M. calculé : 53,22
$n_D^{22} = 1,4816$	R.M. mesuré : 53,45

Semicarbazone F = 220°

C ₁₃ H ₂₃ ON ₃	Analyse	Calculé	Trouvé
	N%	17,71	17,90

Réduction de la diméthyl-3-6 décalone-2 :



Nous réduisons la fonction cétone par le sodium et l'alcool.

Réactifs :	Cétone	31 g.
	Sodium	16 g.
	Alcool	200 cm ³

Le sodium est ajouté peu à peu au mélange cétone + alcool refroidi extérieurement. Après neutralisation, nous éliminons l'alcool par distillation, puis entraînons le résidu à la vapeur d'eau. Le distillat est ensuite extrait à l'éther. Nous séchons sur carbonate de potassium et éliminons le solvant. A la distillation nous obtenons un palier à 107° - 109° sous 4mm de pression avec un rendement de 55 - 60%. L'alcool isolé est très visqueux.

Nous avons essayé de préparer un p-nitrobenzoate et un phényluréthane à partir de cet alcool. Le deuxième essai seul a donné avec un faible rendement, un composé fondant à 168° après recristallisation dans l'alcool méthylique. Malheureusement l'analyse ne nous a pas donné de bons résultats.

Diméthyl-3-6 décalol-2 :

$$E_4 = 107^\circ - 109^\circ$$

$$n_D^{17} = 1,4906 \quad \text{R.M. calculé : } 54,74$$

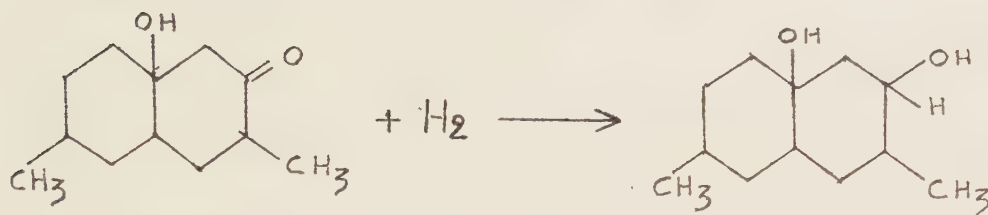
$$D_4^{20} = 0,962 \quad \text{R.M. mesuré : } 54,63$$

$C_{12}H_{22}O$	Analyse	Calculé	Trouvé
	C%	79,12	79,57
	H%	12,09	12,03

Réduction de la diméthyl-3-6 décalol-9 one-2 (trans) :

Nous réduisons catalytiquement par l'hydrogène en présence de nickel Raney.

Réactifs : Cétole 10,5 g.
Catalyseur 10 g.
Alcool 200 cm³
Hydrogène 1,3 litre



La fixation étant lente, nous chauffons à 35° - 40°. L'opération dure 4 heures environ.

Nous filtrons à chaud, puis réduisons le volume d'alcool à 50cm³ environ. Par refroidissement il précipite des cristaux cubiques qui sont recristallisés une fois dans l'alcool absolu.

F = 149° - 150° R% = 78%

Diméthyl-3-6 décalinediol-2-9 (Forme I) :

F = 149° - 150°

C ₁₂ H ₂₂ O ₂	Analyse	Calculé	Trouvé
	C%	72,72	72,70
	H%	11,11	11,13

Réduction de la diméthyl-3-6 décalol-9 one-2 cis :

Elle se fait par réduction catalytique.

Réactifs : Cétole 10 g.
Catalyseur 10 g.
Alcool 250 cm³
Hydrogène 1,3 litre

La réduction se fait à 35° - 40°. Puis nous filtrons à chaud et nous évaporons la moitié de l'alcool. Nous obtenons ainsi un premier diol qui, recristallisé dans l'alcool, fond à 230°. Ce diol est très peu soluble

dans l'alcool.

Les eaux-mères, réduites à 90cm³ sous vide, laissent déposer un deuxième composé qui, après recristallisation, se trouve être analogue au diol F = 149° - 150°. Celui-ci est assez soluble dans l'alcool.

Nous reprenons le filtrat que nous évaporons complètement. Par recristallisation du résidu dans le mélange eau-alcool à 70%, nous obtenons un troisième diol : F = 91°.

Rendements : 10% en diol F = 230°
 40% " " F = 149°
 20% " " F = 91°

Diméthyl-3-6 décalinediol-2-9 (Forme II) :

F = 230° peu soluble dans l'alcool.

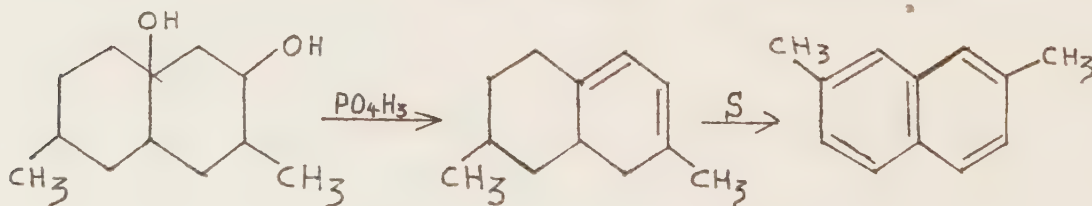
C ₁₂ H ₂₂ O ₂	Analyse	Calculé	Trouvé
	C%	72,72	73,26
	H%	11,11	11,01

Diméthyl-3-6 décalinediol-2-9 (Forme III) :

F = 91° très soluble dans l'alcool.

C ₁₂ H ₂₂ O ₂	Analyse	Calculé	Trouvé
	C%	72,72	72,55
	H%	11,11	11,03

5°) Déshydratation et déshydrogénation du diméthyl-décalinediol (Forme I) :



Pour déshydrater le glycol, nous employons l'acide phosphorique concentré commercial titrant 85%.

Réactifs : Glycol 6,5 g.
Acide phosphorique 10 cm³

Le mélange est chauffé pendant une heure au bain-marie, puis neutralisé par une solution saturée de bicarbonate de sodium. On extrait à l'éther, sèche la solution sur carbonate de potassium, puis on élimine le solvant. Nous obtenons ainsi 5 g. d'un composé que nous considérons comme une diméthylhexaline.

Ce composé est ensuite directement traité par le soufre.

Réactifs : Héxaline 5 g.
Soufre 3 g.

Le mélange est chauffé au bain d'huile, pendant dix heures en faisant monter la température depuis 150° jusqu'à 250°. La masse solide obtenue est sublimée deux fois sous 12mm. au bain-marie réglé à 70° - 75°. Les cristaux recueillis ainsi, sont recristallisés dans l'alcool méthylique et donnent le diméthyl-2-7 naphthalène :

F = 95,5° (Valeur correspondant avec celles qui sont indiquées dans la littérature).

Picrate du diméthyl-2-7 naphthalène :

Réactifs : Diméthyl-naphthalène 0,4 g.
Acide picrique 0,6 g.

Les deux composés sont dissous chacun dans 4cm³ d'alcool absolu et les deux solutions mélangées à chaud. Par refroidissement il précipite des cristaux qui, recristallisés encore dans l'alcool absolu, fondent à 135°.

Diméthyl-2-7 naphthalène :

F = 95,5°

C ₁₂ H ₁₂	Analyse	Calculé	Trouvé
	C%	92,30	92,57
	H%	7,70	7,63

Picrate F = 135°

C ₁₈ H ₁₅ O ₇ N ₃	Analyse	Calculé	Trouvé
	N%	10,90	10,96

C) COMPOSES ISSUS DE LA METHYL-3 CYCLOHEXANONE -

I°) Réduction de la diméthyl-3-7 octalone-2 en cétone saturée

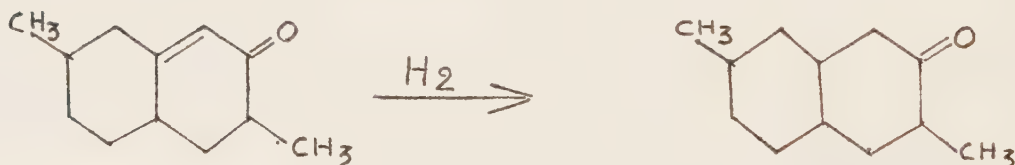
Nous employons l'hydrogène en présence de nickel.

Réactifs :	Octalone	30 g.
	Alcool	200 cm ³
	Catalyseur	10 g.
	Hydrogène	3,8 litres

La réduction est terminée au bout de 50mn. Après filtration et élimination de l'alcool, nous distillons sous une pression de 2mm. de mercure.

Nous obtenons ainsi 15 g. de diméthyl-décalone passant à 93,5° - 95°.

R% : 50%



Semicarbazone :

Réactifs :	Décalone	3 g.
	Chlorhydrate de semicarbazide	2,4 g.
	Acétate de sodium cristallisé	3 g.

Nous opérons comme d'habitude. Le précipité obtenu, lavé jusqu'à neutralité, est recristallisé trois fois dans l'alcool méthylique.

F = 202°

Diméthyl-3-7 décalone-2 : C₁₂H₂₀O

E₂ = 93,5° - 95°

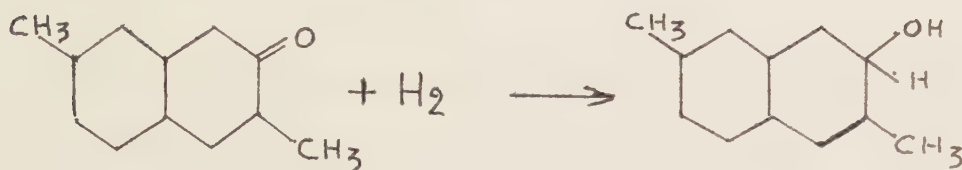
n_D²⁴ = 1,4838

Semicarbazone : F : 202°

$C_{13}H_{23}ON_3$	Analyse	Calculé	Trouvé
	N%	17,72	17,87

2°) Réduction de la diméthyl-3-7 décalone-2 :

Elle se fait par le sodium et l'éther humide. On opère en présence d'un excès d'une solution saturée de bicarbonate de sodium afin de maintenir le milieu à un pH voisin de la neutralité.



Réactifs :	Décalone	15 g.
	Sodium	8 g.
	Ether	100 cm ³
	Eau	300 cm ³
	Bicarbonate de sodium	30 g.

Nous opérons dans un ballon de 500 cm³ muni d'un réfrigérant ascendant. Nous y mettons l'eau, le bicarbonate, l'éther et la décalone. Le sodium est rajouté par petits fragments, par le haut du réfrigérant, en 4 heures environ.

Puis nous décantons, extrayons à l'éther, séchons la solution obtenue sur chlorure de calcium et enfin éliminons le solvant par distillation.

Le résidu cristallise partiellement au bout de 24 heures. Nous filtrons.

Le composé solide pesant 3,2 g. est recristallisé trois fois dans l'éther de pétrole.

$$F = 131^\circ \quad R\% = 21\%$$

Le composé liquide est distillé sous 2mm. et nous obtenons 8 g. de décalol.

$$E_2 = 98^\circ - 100^\circ \quad R\% = 56\%$$

Mais, nous constatons que cette fraction laisse encore déposer des cristaux au bout de 2 mois.

Diméthyl-3-7 décalol-2 :

Forme liquide : $E_2 = 98^\circ - 100^\circ$

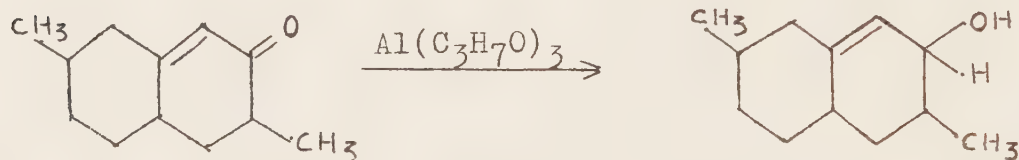
$$n_D^{22} = 1,4928$$

Forme solide : $F = 131^\circ$

$C_{12}H_{22}O$	Analyse	Calculé	Trouvé
	C%	79,12	79,69
	H%	12,09	12,14

3°) Réduction de la diméthyl-3-7 décalone en alcool éthylénique :

Nous employons l'isopropylate d'aluminium pour obtenir l'alcool éthylénique correspondant.



Réactifs : Cétone	40 g.
Isopropylate d'aluminium	90 g.
Alcool isopropylique	400 cm ³

Nous opérons suivant la méthode de MERWEIN et SCHMIDT (65) en employant des quantités de réactifs telles que nous soyons en présence d'une solution normale d'aluminium. L'acétone est éliminée au fur et à mesure de sa formation par distillation avec une colonne à rétrogradeur. L'opération dure 30 heures.

Puis nous éliminons l'alcool isopropylique sous mauvais vide, nous hydrolysons par l'acide sulfurique à 10% et extrayons à l'éther.

Après évaporation de l'éther, il précipite un composé solide. Nous filtrons.

La fraction solide de 8 g. est recristallisée deux fois dans l'éther de pétrole.

$$F = 147^\circ \quad R\% = 20\%$$

La fraction liquide est distillée sous 3mm. et on obtient 20 g. de diméthyl-3-7 octalol-2 :

$$E_{2-3} = 105^{\circ} - 107^{\circ} \quad R\% = 50\%$$

Remarquons qu'ici encore cette fraction laisse déposer des cristaux au bout de deux mois.

Diméthyl-3-7 Δ 1-9 octalol-2 :

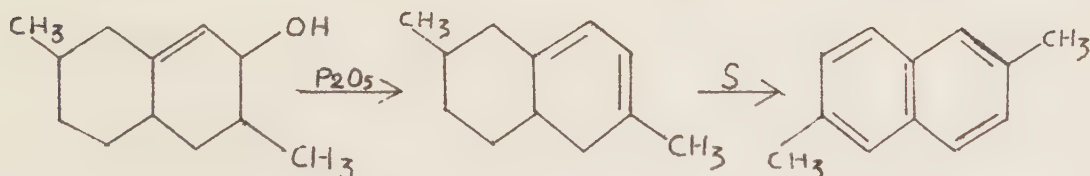
Fraction liquide : $E_{2-3} = 105^{\circ} - 107^{\circ}$

$C_{12}H_{20}O$	Analyse	Calculé	Trouvé
	C%	80,00	79,81
	H%	11,11	10,99

Fraction solide : $F = 147^{\circ}$

$C_{12}H_{20}O$	Analyse	Calculé	Trouvé
	C%	80,00	80,00
	H%	11,11	11,07

Déshydratation et déshydrogénation du diméthyl-3-7 octalol-2 :



La déshydratation se fait par l'anhydride phosphorique.

Réactifs : Octalol 10 g.
Anhydride phosphorique 1 g.

Nous mélangeons les réactifs dans un ballon. La température monte rapidement. Au bout de 1 heure, le mélange est traité par une solution de bicarbonate de sodium, puis extrait à l'éther.

A la distillation sous 3mm. nous recueillons une fraction de 5 g., passant à $65^{\circ} - 69^{\circ}$.

Nous déshydrogénons ce composé sur soufre.

Réactifs : Haxaline 5 g.
Soufre 3 g.

Après traitement, nous distillons sous vide et obtenons une fraction bouillant à 110° - 130° sous 12mm. Le diméthylnaphtalène obtenu, recristallisé deux fois dans l'alcool méthylique, fond à 110°.

Picrate :

Nous opérons sur 0,65 g. de diméthylnaphtalène suivant la méthode déjà indiquée. Après trois recrystallisations dans l'alcool absolu, le composé fond à 142°.

Diméthyl-2-6 naphtalène :

F = 110°

C ₁₂ H ₁₂	Analyse	Calculé	Trouvé
	C%	92,30	92,25
	H%	7,70	7,82

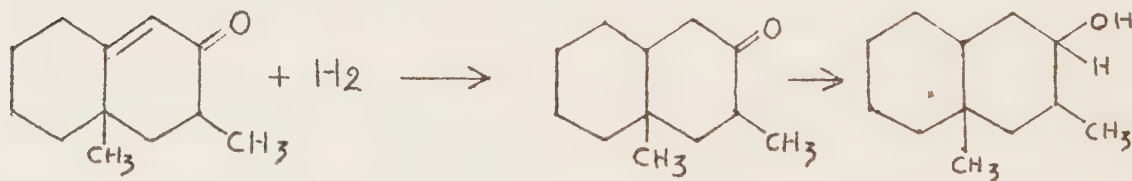
Picrate : F = 142°

C ₁₈ H ₁₅ O ₇ N ₃	Analyse	Calculé	Trouvé
	N%	10,90	10,66

D) COMPOSES ISSUS DE LA METHYL-2 CYCLOHEXANONE :

I°) Réduction de la diméthyl-3-10 octalone-2:

Nous opérons une première fois catalytiquement.



Réactifs : Cétone 60 g.
Catalyseur 10 g.
Alcool 200 cm³
Hydrogène 12,6 litres

Nous hydrogénons jusqu'à saturation. Mais il est impossible de fixer la quantité théorique d'hydrogène qui

est de 15 litres. Nous obtenons donc un mélange d'alcool et de cétone saturés.

A la distillation, nous séparons deux fractions, l'une relativement mobile, l'autre très visqueuse.

Distillation sous 1,5mm.

- 1°)	86° - 88°	fraction mobile. Cétone saturée	17 g.
- 2°)	88° - 90°	" intermédiaire	22,5 g.
- 3°)	90° - 93°	" visqueuse. Alcool	16,5 g.

Nous reprenons les fractions 2° et 3° et nous les réduisons par le sodium et l'éther humide.

Réactifs :	Fraction 2° et 3° précédentes	35 g.
	Sodium	18 g.
	Ether	150 cm ³
	Eau	300 cm ³
	Bicarbonate de sodium	70 g.

Nous opérons comme précédemment pour la diméthyl-3-7 décalone. A la distillation sous 1,5mm. nous recueillons 28 g. de décalol entre 91,5° et 92,5°.

R% : 80%.

Semicarbazone de la diméthyl-3-10 décalone-2 :

Nous opérons sur 12g. de cétone. Le précipité se forme rapidement mais avec un mauvais rendement (40%). Après deux recristallisations dans l'alcool elle fond à 237°.

Nous hydrolysons ensuite cette semicarbazone par une solution saturée d'acide oxalique. La cétone est entraînée à la vapeur d'eau, extraite à l'éther puis distillée sous 2mm. entre 88° et 91°.

Para-nitrobenzoate du diméthyl-3-10 décalol-2 :

Réactifs :	Décalol	2 g.
	Chlorure de p-nitrobenzoyle	4 g.
	Pyridine	15 g.

La pyridine sert à la fois de solvant et d'agent alcalin.

Après ébullition à reflux de 3/4 d'heure, le mélange est refroidi, puis traité par de l'eau et de l'éther. La couche organique est lavée avec de l'acide chlorhydrique à 10%, puis avec une solution saturée de bicarbonate de sodium qui solubilise l'excès d'acide para-nitrobenzoïque.

Après élimination de l'éther, il reste un résidu qui cristallise partiellement. Nous le filtrons et recristallisons trois fois le précipité dans l'alcool absolu.

$$F = 138^{\circ}$$

Diméthyl-3-IO décalone-2 $C_{12}H_{20}O$:

$$E_2 = 88^{\circ} - 91^{\circ}$$

$$n_D^{17} = 1,4897 \quad \text{R.M. calculé : } 53,22$$

$$d_4^{20} = 0,982 \quad \text{R.M. mesuré : } 52,84$$

Semicarbazone : $F = 237^{\circ}$

$C_{13}H_{23}ON_3$	Analyse	Calculé	Trouvé
	N%	17,72	18,18

Diméthyl-3-IO décalol-2 $C_{12}H_{22}O$:

$$E_{1,5} = 91,5^{\circ} - 92,5^{\circ}$$

$$n_D^{16} = 1,4983 \quad \text{R.M. calculé : } 54,74$$

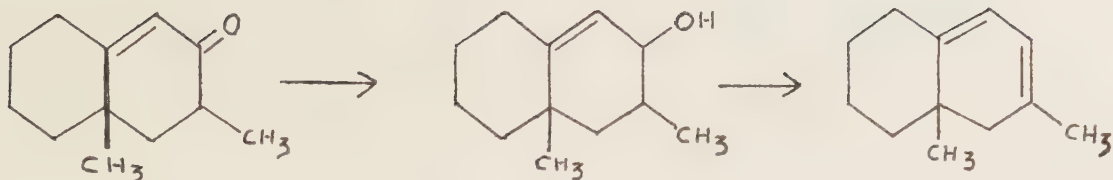
$$d_4^{20} = 0,978 \quad \text{R.M. mesuré : } 54,52$$

Para-nitrobenzoate : $F = 138^{\circ}$

$C_{19}H_{25}O_4N$	Analyse	Calculé	Trouvé
	N%	4,23	4,31

2°) Réduction de la diméthyl-3-IO octalone-2 par l'isopropylate d'aluminium :

Réactifs : Cétone	60 g.
Isopropylate d'aluminium	46 g.
Alcool isopropylique	80 cm ³



Nous opérons comme nous l'avons indiqué précédemment. Cependant, nous éliminons l'excès d'alcool isopropylique à pression ordinaire.

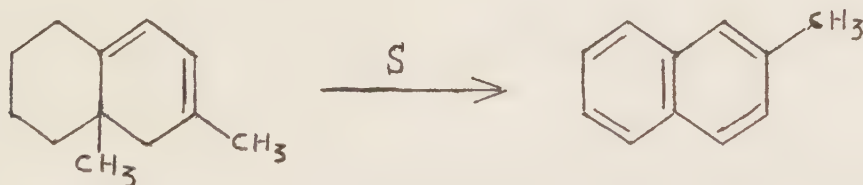
A la distillation sous 5mm., nous obtenons un pa-
lier à 74° - 76° et il passe 34 g. d'un composé très
liquide et non visqueux comme le serait un alcool. Il y
a donc eu déshydratation en composé diéthylénique.

$$E_5 = 74^\circ - 76^\circ \quad R\% = 62\%$$

3°) Déshydrogénation de la diméthylhexaline :

Réactifs : Hexaline 15 g.
Soufre 9 g.

Nous opérons suivant la méthode déjà décrite, mais
en chauffant un peu plus haut car nous devons détacher un
groupement méthyle pour aboutir au β -méthyl-naphtalène.



Nous distillons une première fois sous 13mm. en-
tre 95° et 160°. Ce composé est distillé à nouveau sous
5mm. et sur un peu de sodium. Nous isolons ainsi 2 g.
d'un corps liquide entre 89° et 95°.

Picrate du β -méthyl-naphtalène :

Réactifs : Hydrocarbure 1,8 g.
Acide picrique 2,7 g.

Nous opérons comme de coutume. Le précipité obte-
nu est recristallisé trois fois dans l'alcool méthylique

et deux fois dans l'alcool isoamylique. Nous obtenons un composé fondant à $III^{\circ} - II2^{\circ}$ et non $II5^{\circ} - II6^{\circ}$ comme l'indiquent BARIL et HAUBER (66). Cependant l'analyse de ce picrate donne de bons résultats.

β -méthylnaphtalène :

$$E_2 = 89^{\circ} - 95^{\circ}$$

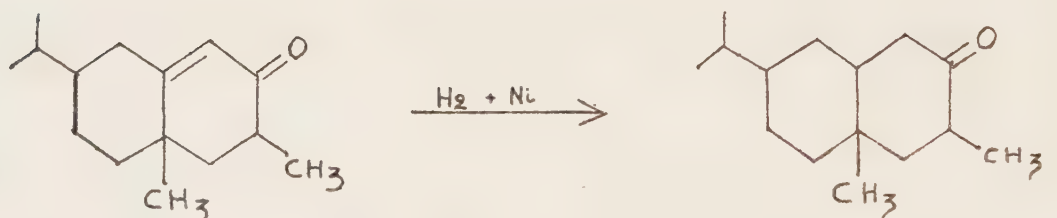
Picrate F = $III^{\circ} - II2^{\circ}$

$C_{17}H_{13}O_7N_3$	Analyse	Calculé	Trouvé
	N%	II,32	II,39

E) COMPOSES ISSUS DE LA TETRAHYDROCARVONE :

I^o) Réduction de la diméthylisopropyloctalone en cétone saturée :

Nous hydrogénons catalytiquement en cétone saturée la cétone éthylénique obtenue par condensation à froid.



Réactifs :	Cétone	84 g.
	Catalyseur	10 g.
	Alcool	200 cm ³
	Hydrogène	8,6 litres

A la distillation, nous isolons la décalone sous I à 2mm., entre $IO2^{\circ}$ et $IO4^{\circ}$ avec un rendement de 75%.

Semicarbazone :

Réactifs :	Décalone	8 g.
	Chlorhydrate de semicarbazide	5,2 g.
	Acétate de sodium cristallisé	6,4 g.

Au bout de 48 heures, nous obtenons un précipité qui après 4 recristallisations dans l'alcool méthylique fond à 166°.

Diméthyl-3-10 isopropyl-7 décalone-2 C₁₅H₂₆O :

$$E_{I-2} = 102^{\circ} - 104^{\circ}$$

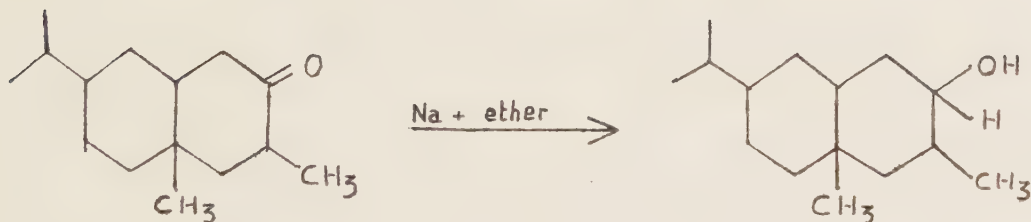
$$n_D^{18} = 1,4903 \quad \text{R.M. calculé : } 67,08$$

$$d_4^{20} = 0,957 \quad \text{R.M. mesuré : } 67,00$$

Semicarbazone : F = 166°

C ₁₆ H ₂₉ ON ₃	Analyse	Calculé	Trouvé
	N%	15,05	15,08

2°) Réduction de la diméthylisopropyldécalone en alcool secondaire :



Nous réduisons la fonction cétone en fonction alcool par le sodium en présence d'éther humide.

Réactifs : Cétone	25 g.
Sodium	11 g.
Bicarbonate de sodium	45 g.
Ether	100 cm ³
Eau	300 cm ³

A la distillation, nous obtenons sous 2mm. une fraction très visqueuse passant à 122° - 125° et qui correspond au décalol.

$$R\% = 75 - 80\%.$$

Diméthyl-3-10 isopropyl-7 décalol-2 :

$$E_2 = 122^\circ - 125^\circ$$

$$n_D^{20} = 1,4926 \quad \text{R.M. calculé : } 68,59$$

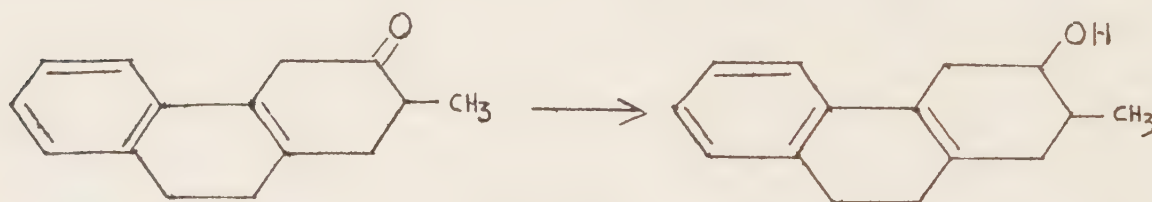
$$d_4^{20} = 0,956 \quad \text{R.M. mesuré : } 68,05$$

$C_{15}H_{28}O$	Analyse	Calculé	Trouvé
	C%	80,35	80,47
	H%	12,50	12,32

F) COMPOSES OBTENUS A PARTIR DE LA TETRALONE -

I°) Réduction de la phénanthrénone F = 80° en phénanthré-nol :

Une première réduction a été faite par l'isopropylate d'aluminium.



Réactifs : Phénanthrénone (F = 80°) 15 g.
 Isopropylate d'aluminium 30 g.
 Alcool isopropylique 150 cm³

Nous faisons bouillir 7 heures en éliminant l'acétone au fur et à mesure de sa formation. Puis l'alcool isopropylique est chassé sous vide et le résidu hydrolysé par l'acide sulfurique à 10%. On extrait à l'éther et sèche sur carbonate de potassium. Enfin on chasse le solvant. Le résidu cristallise totalement. Après deux recristallisations dans l'éther de pétrole, il fond à 79°.

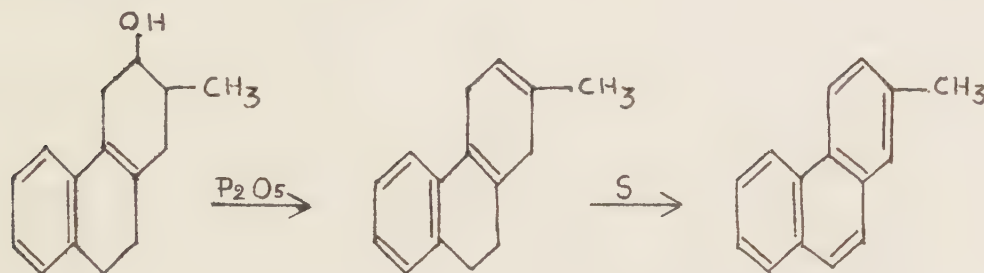
$$R\% = 95\%.$$

Méthyl-2 hexahydro-1-2-3-4-9-10 phénanthréinol-3 :

$$F = 79^\circ$$

$C_{15}H_{18}O$	Analyse	Calculé	Trouvé
	C%	84,11	83,88
	H%	8,41	8,50

2°) Déshydratation puis déshydrogénation du phénanthré-nol :



La déshydratation a lieu en présence d'anhydride phosphorique. Un premier essai réalisé dans l'alcool méthylique comme solvant, n'a donné lieu à aucune réaction. Nous avons donc opéré sans solvant.

Réactifs : Phénanthré-nol 8,5 g.
Anhydride phosphorique 4 - 5 g.

Nous malaxons les deux solides ensemble dans un ballon, puis nous chauffons au bain d'huile. Mais dès que la température atteint 40° , la réaction débute et la masse solide s'échauffe jusqu'à 160° .

Après refroidissement, nous neutralisons avec une solution de bicarbonate de sodium, puis nous extrayons à l'éther. Après évaporation, il reste 6,5 g. d'un composé liquide.

Déshydrogénation : Nous rajoutons 2 g. de soufre et nous opérons comme de coutume. A la distillation sous 15mm. nous obtenons 4,7 g. de solide passant à $180^\circ - 200^\circ$.

Après deux recristallisations dans l'alcool méthylique nous obtenons le méthyl-2 phénanthrène pur.

R% = 62%.

Picrate :

Réactifs : Acide picrique 1 g.
Méthylphénanthrène 0,85 g.

Après trois recristallisations dans l'alcool absolu, le composé obtenu fond à 118° - 119° (En accord avec la littérature).

Méthyl-2 phénanthrène : F = 57° (La littérature donne 55° - 56°)

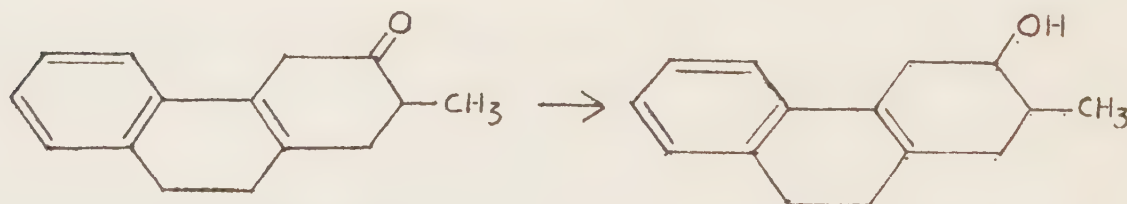
C ₁₅ H ₁₂	Analyse	Calculé	Trouvé
	C%	93,75	93,68
	H%	6,25	6,62

Picrate : F = 118° - 119°

C ₂₁ H ₁₅ O ₇ N ₃	Analyse	Calculé	Trouvé
	N%	9,97	10,16

3°) Réduction de la méthyl-2 phénanthrénone-3 (F = 80°):

Nous avons réalisé cette seconde réduction par l'hydrogène en présence de nickel Raney.



Réactifs : Phénanthrénone 4,5 g.
Catalyseur 5 g.
Alcool 200 cm³
Hydrogène 0,5 litre

L'absorption est terminée au bout de 20mn.

Semicarbazone :

Après élimination de l'alcool nous essayons d'obtenir à partir du résidu, une semicarbazone, mais cette tentative échoue totalement; il ne subsiste donc aucun produit cétonique.

Para-nitrobenzoate :

En opérant comme nous l'avons déjà indiqué, nous obtenons une masse pateuse qui traitée par l'alcool méthylique donne un produit solide. Après deux recristallisations dans le mélange alcool méthylique et benzène, les cristaux fondent à 180°.

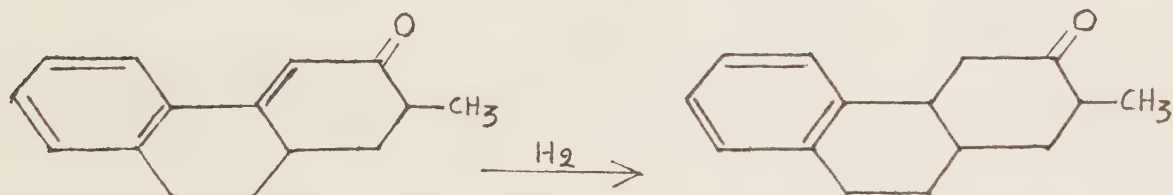
Para-nitrobenzoate du méthyl-2 hexahydro-1-2-3-4-9-10 phénanthrénol-3 :

F = 180°

C ₂₂ H ₂₁ O ₄ N	Analyse	Calculé	Trouvé
	N%	3,84	3,87
	C%	72,72	72,87
	H%	5,78	5,61

4°) Réduction de la méthyl-2 phénanthrénone-3 (F = 100°) :

Elle se fait par l'hydrogène en présence de catalyseur.



Réactifs : Cétone 10 g.
 Nickel Raney 5 g.
 Alcool 200 cm³
 Hydrogène 1,15 litre

L'absorption se fait en 30mn. Nous préparons directement la semicarbazone sur le résidu de l'évaporation de l'alcool. Il se forme un précipité avec un rendement de 60%. Après trois recristallisations dans le mélange de deux parties de benzène pour une partie d'alcool nous obtenons un solide. F = 252° - 254°.

Semicarbazone de la méthyl-2 octahydro-1-2-3-4-9-10-II-12 phénanthrénone-3 :

F = 252° - 254°

$C_{16}H_{21}ON_3$	Analyse	Calculé	Trouvé
	N%	15,48	15,65

G) COMPOSES OBTENUS A PARTIR DE L'ACETOPHENONE -

I°) Réduction de la méthylphénylcyclohexénone :

Nous employons la méthode de MERWEIN.



Réactifs :	Cétone	14 g.
	Isopropylate d'Aluminium	31 g.
	Alcool isopropylique	125 cm ³

L'opération dure environ 20 heures. Après hydrolyse, on extrait à l'éther.

A la distillation, nous isolons une fraction de 11 g. passant à 151° - 152° sous 5mm. et qui correspond au cyclohexénol.

Au bout d'une semaine, ce composé se solidifie en partie. Nous essorons et recristallisons deux fois dans l'éther de pétrole.

F = 55°

R% = 75%

Méthyl-1 phényl-4 cyclohexène-3 ol-2 :

E₅ = 151° - 152° F = 55°

n_D²⁰ = 1,5731 (avant cristallisation)

$C_{13}H_{16}O$	Analyse	Calculé	Trouvé
	C%	82,97	82,71
	H%	8,51	8,49

2°) Déshydratation du cyclohexénol :



Nous opérons en milieu benzénique et avec l'anhydride phosphorique comme déshydratant.

Réactifs : Cyclohexénol 10 g.
Anhydride phosphorique 2 g.
Benzène 50 cm³

Le mélange des réactifs est chauffé à reflux pendant 1/4 d'heure. On neutralise ensuite par une solution de bicarbonate de sodium. Après élimination du benzène, on distille sous 3 - 4mm. et on met en évidence un palier vers 115° - 116°.

$$R\% = 44\%$$

Méthyl-1 phényl-4 cyclohexadiène :

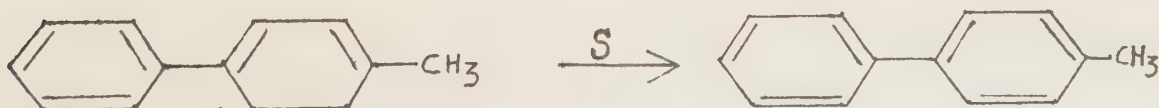
$$E_4 = 115^\circ - 116^\circ$$

$$d_4^{20} = 0,995 \quad \text{R.M. calculé : } 55,50$$

$$n_D^{21,5} = 1,5910 \quad \text{R.M. observé : } 57,78$$

C ₁₃ H ₁₄	Analyse	Calculé	Trouvé
	C%	91,76	91,63
	H%	8,23	8,33

3°) Déshydrogénation du méthylphénylcyclohexadiène en méthyl-4 biphenyle :



Réactifs : Carbure 4 g.
Soufre 0,75 g.

Nous ne chauffons pas à plus de 235° - 240°. Après traitement nous distillons sous Imm. et recueillons entre 125° - 135°, un composé solide de 2,6 g.

Nous recristallisons deux fois dans l'alcool méthylique. $F = 47,5^\circ$. (en accord avec le point de fusion du méthyl-4 biphényle indiqué dans la littérature).

R% = 65%.

$C_{13}H_{12}$	Analyse	Calculé	Trouvé
	C%	92,85	92,68
	H%	7,15	7,18

o o
o

- CONCLUSION GENERALE -

=====

Au cours de notre travail nous avons étudié la condensation de la méthyl-2 butène-1 one-3 sur la cyclohexanone, les trois monométhylcyclohexanones, la tétrahydrocarvone, la tétralone et l'acétophénone en présence de potasse. Nous avons pu mettre en évidence les faits suivants :

1°) Le processus de la condensation passe par trois stades :

- a) formation d'une dicétone-1-5,
- b) cyclisation en β -cétol,
- c) déshydratation en cétone α -éthylénique.

2°) Il est difficile de limiter la réaction au premier stade. Nous n'avons obtenu la dicétone que dans le cas de la condensation sur la tétralone.

3°) Certaines conditions opératoires permettent d'isoler le cétol, au détriment cependant du rendement global de l'opération. Ce sont :

- L'emploi d'une température située entre - 10° et - 5°,
- l'utilisation d'une faible quantité de catalyseur,
- l'addition progressive de la cétone vinylique au milieu réactionnel,
- et enfin l'emploi de vide poussé à la distillation.

Nous avons ainsi obtenu les cétoles à partir de la cyclohexanone, des trois monométhylcyclohexanones et de la tétralone.

4°) Certains cétoles isolés se présentent sous deux formes isomères. Elles ont pu être séparées par cristallisation fractionnée.

5°) Le composé final de ce type de condensation est la cétone éthylénique. Elle possède très probablement sa double liaison en α du groupement carbonyle. Il faut faire exception cependant pour la cétone dérivée de la tétralone, qui se présente sous les formes α - et β -éthylénique.

6°) Par des opérations simples, telles que réduction catalytique, réduction par le sodium en présence d'éther humide, réduction par l'isopropylate d'aluminium, il est

possible de préparer à partir des cétoles et des cétones éthyléniques précédents, des cétones et des alcools saturés, des glycols, des alcools éthyléniques dérivant du naphthalène, du phénanthrène et du biphényle..

7°) Enfin par déshydratation et déshydrogénation successives de ces derniers, il nous a été possible d'obtenir les hydrocarbures aromatiques correspondants, déjà décrits dans la littérature. Ceci peut constituer une méthode d'accès aux hydrocarbures aromatiques à noyaux benzéniques condensés.

8°) La caractérisation de ces hydrocarbures prouve que la condensation de la cétone éthylénique se fait sur le carbone le plus substitué, ou en para de ce dernier, et placé en ortho du groupement carbonyle.

9°) Les composés liquides ont été généralement caractérisés sous forme de dérivés cristallisés. Dans le tableau suivant, nous récapitulons les composés nouveaux obtenus, avec leurs principales constantes.

o o
o

COMPOSES ET DERIVES CRISTALLISES	E.	F.	n_D^t	d_{40}^{20}
- <u>Alcools</u> -				
Diméthyl-3-6 décalol-2	I07-9/4	-	I,4906/I7	0,962
Diméthyl-3-7 décalol-2	98-I00/2	I3I	I,4928/22	-
Diméthyl-3-I0 décalol-2	9I,5-92,5/I,5	-	I,4983/I6	0,978
Diméthyl-3-I0 décalol-2, p-nitrobenzoate	-	I38	-	-
Diméthyl-3-I0 isopropyl-7 décalol-2	I22-5/2	-	I,4926/20	0,956
Diméthyl-3-7 ΔI-9 octalol-2	I05-7/2-3	I47	-	-
Méthyl-2 hénahydro-I-2-3-4-9-I0 phénanthrénol-3	-	79	-	-
Méthyl-2 hénahydro-I-2-3-4-9-I0 phénanthrénol-3, p-nitrobenzoate	-	I80	-	-
Méthyl-I phényl-4 cyclohexène-3 ol-2	I5I-2/5	55	I,573I/20	-
Méthyl-3 décalinediol-2-9	-	I47	-	-
Diméthyl-3-6 décalinediol-2-9 I	-	I49	-	-
Diméthyl-3-0 décalinediol-2-9 II	-	230	-	-
Diméthyl-3-6 décalinediol-2-9 III	-	9I	-	-

COMPOSES ET DERIVES CRISTALLISES	E.	F.	n_D^t	d_4^{20}
- Cétones -				
Diméthyl-3-6 décalone-2	95-102/2	-	1,4816/22	0,961
Diméthyl-3-6 décalone-2, semicarbazone	-	220	-	-
Diméthyl-3-7 décalone-2	93,5-95/2	-	1,4838/24	-
Diméthyl-3-7 décalone-2, semicarbazone	-	202	-	-
Diméthyl-3-10 décalone-2	88-91/2	-	1,4897/17	0,982
Diméthyl-3-10 décalone-2, semicarbazone	-	237	-	-
Diméthyl-3-10 isopropyl-7 décalone-2	102-4/2	-	1,4903/18	0,957
Diméthyl-3-10 isopropyl-7 décalone-2, semicarbazone	-	166	-	-
Méthyl-2 octahydro-1-2-3-4-9-10-11-12 phénanthrénone-3, semicarbazone	-	252-4	-	-
Diméthyl-3-6 Δ I-9 octalone-2	III-8/2,5	-	1,5050/16	0,987
Diméthyl-3-6 Δ I-9 octalone-2, semicarbazone	-	243	-	-
Diméthyl-3-6 Δ I-9 octalone-2, dinitro-phénylhydrazone	-	186	-	-

COMPOSES ET DERIVES CRISTALLISES	E.	F.	n _D ^t	d ₄ ²⁰
Diméthyl-3-7 Δ I-9 octalone-2	I06-8/2,5	-	I,5046/22	0,989
Diméthyl-3-7 Δ I-9 octalone-2, dinitro-phénylhydrazone	-	I76	-	-
Diméthyl-3-10 Δ I-9 octalone-2	I02-4/2	-	I,5154/17	0,998
Diméthyl-3-10 Δ I-9 octalone-2, semicarbazone	-	242	-	-
Diméthyl-3-10 isopropyl-7 Δ I-9 octalone-2	I22-5/2	-	I,5031/20	0,969
Diméthyl-3-10 isopropyl-7 Δ I-9 octalone, dinitrophénylhydrazone (Forme I)	-	I89	-	-
- id. - - id. - (Forme II)	-	I53	-	-
Méthyl-2 hexahydro-I-2-3-4-9-10 phénanthrénone-3	I67-72/2,5	80	-	-
Méthyl-2 hexahydro-I-2-3-4-9-10 phénanthrénone-3, semicarbazone	-	I92	-	-
Méthyl-I phényl-4 cyclohexène-3 one-2	I45-6/3	65	-	-
Méthyl-I phényl-4 cyclohexène-3 one-2, semicarbazone	-	210-5	-	-

COMPOSES ET DERIVES CRISTALLISES	E.	F.	n_D^t	d_4^{20}
(Méthyl-2 ₂ céto-2 ₃) butyl-2 tétralone-I	I 60-5/2,5	-	-	-
(Méthyl-2 ₂ céto-2 ₃) butyl-2 tétralone-I, monodinitrophénylhydrazone	-	212-213	-	-
(Méthyl-2 ₂ céto-2 ₃) butyl-2 tétralone-I, disemicarbazone	-	vers 260	-	-
- <u>β-cétols</u> -				
Méthyl-3 décalol-9 one-2	I 25-7/2	118	-	-
Diméthyl-3-6 décalol-9 one-2 trans	I 34-5/2,5	I 65,5	-	-
Diméthyl-3-6 décalol-9 one-2 trans, semi- carbazone	-	252	-	-
Diméthyl-3-6 décalol-9 one-2 cis	I 34-5/2,5	I 35	-	-
Diméthyl-3-7 décalol-9 one-2 trans	I 26-30/2,5	I 57	-	-
Diméthyl-3-7 décalol-9 one-2 cis	I 26-30/2,5	92	-	-
Diméthyl-3-10 décalol-9 one-2	I 35-40/5	I 17	-	-
Méthyl-2 octahydro-I-2-3-4-9-10-II-I2 phénanthrérol-I2 one-3	-	I 71	-	-
- <u>Carbure</u> -				
Méthyl-I phényl-4 cyclohexadiène	II 5-6/4	-	I,5910/21	0,995

- INDEX BIBLIOGRAPHIQUE -

I	ZININ	Z. Chem. 1871	127	
2	JAPP & KLINGEMANN	Ber. 1888	<u>21</u>	2934
3	KNOEVENAGEL	Ber. 1888	<u>21</u>	1357
4	ENGELMANN	Ann. 1885	<u>231</u>	37 et 67
5	KNOEVENAGEL & WEISSGERBER	Ber. 1893	<u>26</u>	436
6	KNOEVENAGEL	Ann. 1894	<u>281</u>	25
	KNOEVENAGEL & SPEYER	Ber. 1902	<u>35</u>	395
7	KNOEVENAGEL	Ann. 1895	<u>288</u>	321
8	KNOEVENAGEL	Ber. 1903	<u>36</u>	2131
9	KNOEVENAGEL	Ber. 1903	<u>36</u>	2136
10	SCHOLTZ	Ber. 1897	<u>30</u>	2295
11	MICHAEL	J. Prakt. Chem. 1887	<u>35</u>	349
	MICHAEL & FREER	J. Prakt. Chem. 1891	<u>43</u>	390
	AUWERS	Ber. 1891	<u>24</u>	307
12	MICHAEL	J. Prakt. Chem. 1894	<u>49</u>	20
13	KNOEVENAGEL & WEISSGERBER	Ber. 1893	<u>26</u>	441
14	KNOEVENAGEL	Ber. 1896	<u>29</u>	172
15	CORNELSON & KOSTANECKI	Ber. 1896	<u>29</u>	240
	KOSTANECKI, ROSSBACH & TAMBOR	Ber. 1896	<u>29</u>	1488
16	KNOEVENAGEL	Ber. 1898	<u>31</u>	731
17	FLURSCHEIM	Ber. 1901	<u>34</u>	787
18	RABE & WEILINGER	Ber. 1903	<u>36</u>	234
19	ABELL	J. Chem. Soc. 1901	<u>79</u>	928
		et 1903	<u>83</u>	360
20	HANN & LAPWORTH	J. Chem. Soc. 1904	<u>85</u>	46
21	HAGEMANN	Ber. 1893	<u>26</u>	884
22	HANTZSCH	Ann. 1882	<u>215</u>	48
23	KNOEVENAGEL	Ann. 1897	<u>297</u>	113
24	KNOEVENAGEL	Ann. 1898	<u>303</u>	223
25	HARRIES	Ber. 1913	<u>46</u>	2590
		et 1914	<u>47</u>	784
	FARGHER & PERKIN	J. Chem. Soc. 1914	<u>105</u>	133
26	BLAISE	C.R. 1921	<u>173</u>	313
	AUGER	Ann. Chim. et Phys. 1891	<u>22</u>	289
27	I.G. FARBEN	D.R.P. 714.314 (1941)		
		Chem. Zentr. 1942	<u>1</u>	2457
28	HORNING, DENECKAS & FIELD	J. Org. Chem. 1944	<u>9</u>	547
	WHITEMORE & ROBERTS	J. Org. Chem. 1948	<u>13</u>	31
29	COLONGE & DREUX	C.R. 1950	<u>231</u>	1504
30	RABE & ELZE	Ann. 1902	<u>323</u>	83
31	RABE & RAHM	Ann. 1904	<u>332</u>	10
32	RABE	Ber. 1903	<u>36</u>	225
	RABE & WEILINGER	Ber. 1903	<u>36</u>	227
33	DIECKMANN & VON FISCHER	Ber. 1911	<u>44</u>	966
34	SCHOLTZ	Arch. d. Pharm. 1916	<u>254</u>	547
		Chem. Zentr. 1917	<u>1</u>	402
35	STOBBE	Ber. 1902	<u>35</u>	1445

36	STOBBE & VOLLAND	Ber. 1902 <u>35</u> 3973
37	STOBBE	J. Prakt. Chem. 1912 <u>86</u> 209
38	RAPSON & ROBINSON	J. Chem. Soc. 1935 <u>1285</u>
	PEAR & ROBINSON	J. Chem. Soc. 1936 759
	HAWTHORNE & ROBINSON	J. Chem. Soc. 1936 763
39	RAPSON	J. Chem. Soc. 1936 1626
40	DU FEU, Mc. QUILLIN & ROBINSON	J. Chem. Soc. 1937 53
41	WIELAND & MIESCHER	Helv. Chim. Acta. 1950 <u>33</u> 2215
42	COLONGE & DREUX	Bull. Soc. Chim. Fr. 1952 <u>19</u> 47
43	WIELAND & COLL.	Helv. Chim. Acta. 1953 <u>36</u> 1231
44	DECOMBE	C.R. 1937 <u>205</u> 680
	DECOMBE	C.R. 1941 <u>213</u> 579
45	WIELAND & COLL.	Helv. Chim. Acta. 1953 <u>36</u> 377
46	WENDLER, SLATES & TISCHLER	J. Am. Chem. Soc. 1951 <u>73</u> 3816
		U.S. Pat. 2.542.223
47	ADAMSON, Mc. QUILLIN, ROBINSON & SIMONSEN	J. Chem. Soc. 1937 1576
48	FRIEDMANN & ROBINSON	Chemistry Industry 1951 777
49	MANNICH, KOCH & BORKOWSKY	Ber. 1937 <u>70</u> 355
	MANNICH & FOURNEAU	Ber. 1938 <u>71</u> 2090
50	SHUNK & WILDS	J. Am. Chem. Soc. 1949 <u>71</u> 3946
51	BARBIER	C.R. 1898 <u>127</u> 870
	RAPSON	J. Chem. Soc. 1936 1626
	HUBER	Ber. 1938 <u>71</u> 725
	DIMROTH	Z. Angew. Chem. 1947 <u>59</u> 215
	BAGCHI & BANERJEE	J. Ind. Chem. Soc. 1946 <u>23</u> 397
	JOHNSON & COLL.	J. Am. Chem. Soc. 1950 <u>72</u> 3726
52	INGOLD	Structure and mechanism in org. chem. 1953 p. 691
53	LAPWORTH	J. Chem. Soc. 1903 <u>83</u> 999
		et 1906 <u>89</u> 945
54	INGOLD	Chem. Rews. 1934 <u>15</u> 225
55	ALEXANDER	Ionic Org. Réactions 1950 p. 17
	INGOLD	voir réf. 52, p. 680
56	PAULING	The nature of the chemical bond. 1939 p. 75
57	ALEXANDER	voir réf. 55, p. 13
58	ALEXANDER	voir réf. 55, p. 180
59	DREUX	Thèse LYON 1953
60	PEZOLD & SHRINER	J. Am. Chem. Soc. 1932 <u>54</u> 4707
61	ZELINSKI	Ber. 1897 <u>30</u> 1532
62	RUPE	Ann. 1927 <u>459</u> 206
63	Organic Synthèses	1940 <u>20</u> 94
64	HOCK & SUSEMILHL	Ber. 1933 <u>66</u> 61
65	MERWEIN & SCHMIDT	Ann. 1925 <u>444</u> 221
66	BARIL & HAUBER	J. Am. Chem. Soc. 1931 <u>53</u> 1087

- TABLE DES MATIERES -
=====

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	I
 <u>PREMIERE PARTIE</u> : Condensation de la méthyl-2 butène-I one-3 sur différentes cétones saturées.	
A) BIBLIOGRAPHIE GENERALE	3
B) MECANISME DES REACTIONS	10
- Addition sur la double liaison	10
- Cyclocétolisation	11
- Déshydratation	13
C) MODE OPERATOIRE GENERAL	13
D) RESULTATS OBTENUS	
- Tableau des composés	16
- Dicétones-I-5	19
- β -cétols	19
- Isomérisation baeyérienne des β -cétols	20
- Cétones éthyléniques	21
 <u>PARTIE EXPERIMENTALE</u> :	
- Préparations des matières premières	24
- Condensation sur la cyclohexanone	27
- Condensation sur la méthyl-4 cyclohexanone ..	28
- Condensation sur la méthyl-3 cyclohexanone ..	32
- Condensation sur la méthyl-2 cyclohexanone ..	33
- Condensation sur la tétrahydrocarvone	35
- Condensation sur l' α -tétralone	37
- Condensation sur l'acétophénone	42
 <u>DEUXIEME PARTIE</u> : Obtention de composés dérivés des corps précédents	
- Tableau des opérations	45
- Réductions catalytiques par l'hydrogène des cétoles	46
- Réductions catalytiques par l'hydrogène des cétones éthyléniques	46
- Réductions par l'isopropylate d'aluminium ...	47
- Réductions par le sodium	47

- Déshydratations	48
- Déshydrogénations	49

PARTIE EXPERIMENTALE :

- Composés issus de la cyclohexanone	50
- Composés issus de la méthyl-4 cyclohexanone .	50
- Composés issus de la méthyl-3 cyclohexanone .	56
- Composés issus de la méthyl-2 cyclohexanone .	60
- Composés issus de la tétrahydrocarvone	64
- Composés issus de la tétralone	66
- Composés issus de l'acétophénone	70

<u>CONCLUSION :</u>	73
---------------------------	----

LISTE GENERALE DES COMPOSES NOUVEAUX	75
--	----

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	79
-----------------------------	----

- DEUXIEME THESE -
=====

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

=====

DEGRATATION DES HAUTS POLYMERES

PAR LES ULTRA-SONS

Vu :

Les Membres du Jury :

MM. M. PRETTRE

J. COLONGE

C. MENTZER

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences:

Pour le Doyen :

L'Asses~~seur~~eur :

H. EYRAUD

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 28 Septembre 1954

Le Recteur :

A. ALLIX

=====

